Ionophoretische Untersuchung stabiler Reaktionszwischenprodukte und Isolierung neuer Osmiumkomplexe

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hans Ludwig Pfeifer

aus

Ensdorf/Saar

Saarbrücken

1968

1969

Ionophoretische Untersuchung stabiler Reaktionszwischenprodukte und Isolierung neuer Osmiumkomplexe

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hans Ludwig Pfeifer

aus

Ensdorf/Saar

Saarbrücken

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Jan. 1969

Der Dekan: Professor Dr. H. Söhngen

Berichterstatter: Professor Dr. E. Blasius

Professor Dr. F. Seel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Februar 1966 bis September 1968 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Blasius im Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Blasius schulde ich großen Dank für das Verständnis, das er meinen Problemen entgegenbrachte, und seine fördernde Hilfe, die er mir stets zuteil werden ließ.

Herrn Professor Dr. F. Seel danke ich für Messungen an der Thermowaage und Aufnahmen von Kernresonanzspektren.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. W. Preetz für viele wertvolle Hinweise und Ratschläge.

Inhaltsverzeichnis Seite

1 Einleitung und Problemstellung 2

2 Literaturübersicht und Grundlagen 3

21 Komplexe der Pt-Elemente 3

211 Gemischtligandkomplexe 4

212 Mehrkernkomplexe 7

22 Mikroanalytische Osmium-Bestimmungsmethoden 15

23 Ionophoretische Trennungen in nichtwäßrigen Medien 17

3 Experimenteller Teil 19

31 Apparaturen und Arbeitstechnik 19

311 Chemikalien und Geräte der analytischen Untersuchungsmethoden 19

312 Ionophoreseapparaturen und Arbeitstechnik 2o

3121 Ionophoresekammer für diskontinuierliche Trennungen in fl. Ammoniak 2o

3122 Ionophorese in fl. Ammoniak 25

3123 Ionophoresekammer für diskontinuierliche Trennungen in wäßrigen Medien 26

3124 Kontinuierliche Ionophorese in wäßrigen Medien 27

31241 Aufbau der Trennapparatur 28

31242 Arbeitstechnik 31

32 Herstellung von Komplexgemischen 33

321 Umsetzung von $K_2[OsBr_6]$ mit fl. Ammoniak 33

322 Umsetzung von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr 35

323 Gealterte Lösungen von Reaktionszwischenprodukten 37

33 Isolierung neuer Os-Komplexe 39

331 Präparative Trennung des Reaktionsgemisches 39

332 Reindarstellung der Komplexe 41

34 Ausarbeitung quantitativer Mikrobestimmungsmethoden 43

341 Photometrische Os-Bestimmung 43

3411 Destillationsapparatur 44

3412 Arbeitstechnik 45

3413 Aufstellung einer Eichkurve 46

3414 Prüfung der Methode 5o

Seite

342 Bromidbestimmung in stabilen Os-Komplexen 51
3421 Durchführung der Bestimmung 51
3422 Prüfung der Ergebnisse 53
35 Untersuchung der isolierten Komplexe 53
351 Analysenergebnisse 54
3511 Qualitative Analysen 54
3512 Thermowägung 54
3513 Bromidbestimmung 55
3514 Osmiumbestimmung 56
3515 Radiometrische Os-Bestimmung 57
35151 Verwendung eines äußeren Standards 58
35152 Verwendung eines inneren Standards 58
3516 N,H,O-Analysen 62
352 Aufstellung der empirischen Formeln 63
353 Strukturaufklärung 64
3531 Chemische Identifizierungsreaktionen 64
35311 Umsetzung der Komplexe mit HBr unter Druck 64
35312 Substitutionsreaktionen 66
3532 Physikalische Untersuchungen 7o
35321 Massenspektrokopische Untersuchungen 7o
35322 Kernresonanz-Untersuchungen 7o
35323 Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich 71
35324 IR-Untersuchungen 72

4 Diskussion 75
41 Ionophoretische Methoden 75
42 Chemische Umsetzungen 77
43 Photometrische Osmiumbestimmung 78
44 Untersuchung der isolierten Komplexe 79

5 Zusammenfassung 84

6 Literaturverzeichnis 86

1 Einleitung und Problemstellung

Die meisten Komplexe der Platinelemente zeichnen sich durch ihre ungewöhnlich große kinetische Stabilität in Lösungen aus. Die oft sehr träge verlaufenden Gleichgewichtseinstellungen sind z.B. für das unterschiedliche analytische Verhalten frischer und gealterter wäßriger Lösungen der Chlorokomplexe verantwortlich. Ligandenaustauschvorgänge verlaufen nur bei höheren Temperaturen schnell. Bereits bei Zimmertemperatur kommen die Umwandlungsreaktionen zum Erliegen.

Bei den Platinelementen besteht demnach die Möglichkeit, Gleichgewichtspartner, Zwischenprodukte aus komplizierten Reaktionsabläufen und alle unter bestimmten Bedingungen nebeneinander vorliegenden Komponenten durch Abkühlen zu stabilisieren. Mit Hilfe ionophoretischer Methoden lassen sich einzelne Komplexe aus solchen "eingefrorenen Gleichgewichten" isolieren.

So gelang Blasius und Preetz[1] über die Hochspannungspapierionophorese die Darstellung von Gemischtligandkomplexen des Typus $[MCl_nBr_{6-n}]^{2-}$,(M = Os, Ir; n = 0 bis 6). Auf dieselbe Art isolierte Preetz[2] nach stereospezifischer Reaktionsführung des Ligandenaustausches die cis-trans-Isomeren $[MCl_nBr_{6-n}]^{2-}$ (M = Os, Ir; n = 2,3,4).

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die bei der Umsetzung des Os(III)-hexamminkomplexes mit HBr auftretenden Zwischenprodukte mit Hilfe ionophoretischer Trennverfahren qualitativ nachzuweisen. Durch Isolierung einiger Hauptreaktionsprodukte in präparativen Mengen und ihre nähere Charakterisierung wird die Untersuchung des Systems der gemischten Bromoammin-Komplexe eingeleitet. Diese Ver-

bindungen sind aus theoretischer und chemischer Sicht interessant. Gegenüber den Halogeniden besitzen die Amminliganden keine freien Elektronenpaare. π-Bindungsanteile und Elektronenübergänge zum Zentralion sind demnach nicht zu erwarten. Sie sollten in der Reihe $[OsBr_n(NH_3)_{6-n}]^{3-n}$ erst mit zunehmender Substitution des Ammins durch Bromid an Bedeutung gewinnen.

Von chemischem Interesse ist die Frage nach der Bildung von Mehrkernkomplexen. Sie kann nach partieller Substitution eintreten, wenn sich durch intermolekulare HBr-Abspaltung Amidobrücken zwischen den Osmiumkernen ausbilden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind insbesondere die ionophoretischen Verfahren den speziellen Trennaufgaben anzupassen und zu vervollkommnen. Weiterhin müssen quantitative Mikrobestimmungsverfahren für die Untersuchung reaktionsträger Osmiumverbindungen ausgearbeitet werden.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

Im folgenden Kapitel wird über die bereits bekannten Gemischtligand- und Mehrkernkomplexe des Osmiums berichtet. In diese Übersicht sind Ruthenium, Rhodium und Iridium einbezogen.

Die übrigen Abschnitte dieses Kapitels befassen sich mit den Grundlagen der experimentellen Untersuchungen. Mikrochemische Methoden zur Osmiumbestimmung werden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit diskutiert und ionophoretische Trennungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln beschrieben.

21 Komplexe der Pt-Elemente

Die Platinelemente sind als typische Komplexbildner bekannt. Ihre Verbindungen zeichnen sich durch eine große kinetische Stabilität aus. So gelingt durch sukzessive Ligandenaustauschreaktionen die Darstellung von Gemischtligandkomplexen[1)2)].

Von wachsendem Interesse sind die Mehrkernkomplexe der Platinelemente, in denen Stickstoff-, Sauerstoff- und Halogenbrücken zwei oder mehr Zentralatome miteinander verbinden.

In älteren Arbeiten ist eine Anzahl von Komponenten dieser Verbindungsklasse bereits erwähnt, jedoch einkernig formuliert worden. Erst mit Hilfe moderner Methoden der Strukturbestimmung ließ sich die Mehrkernigkeit exakt nachweisen.

211 Gemischtligandkomplexe

Sukzessive Substitutionsreaktionen unter Bildung von Gemischtligandkomplexen der allgemeinen Formel $[MA_xB_{y-x}]^{2-}$ (x = 0 bis y) sind nur bei den Hexahalogenogenokomplexen von Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) und Re(IV) [1] beobachtet worden. Setzt man die Chloro- bzw. Bromokomplexe dieser Elemente mit Bromwasserstoff- bzw. Chlorwasserstoffsäure in der Siedehitze um, so werden die Halogenliganden stufenweise ersetzt und es entstehen Komplexe des Typs $[MCl_xBr_{6-x}]^{2}$ (M = Os, Ir, Pt, Re; x = 0 bis 6). Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ändern sich bei fortschreitender Substitution. Nutzt man die unterschiedlich große Transwirkung der Bromid- und Chloridliganden, so gelingt durch gezielten Ligandenaustausch die Darstellung der reinen cis-trans-isomeren Gemischtligandkomplexe der allgemeinen Formel $[MCl_xBr_{6-x}]^{2-}$ (M = Os, Ir; x = 2,3,4) [2]. Dabei bilden sich aus den Hexachloro-Komplexen beim Behandeln mit HBr stufenweise, in alternierend langsamen und schnellen Reaktionsschritten die trans-Formen. Aus den Hexabromo-Komplexen entstehen mit HCl die cis-Isomeren. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fortschreitender Substitution der Bromidliganden ab.

Versucht man dieselben Gemischtligandkomplexe von Ru(IV) und Rh(III) darzustellen, so beobachtet man Konkurenzreaktionen mit dem Lösungsmittel. Bezogen auf Wasser nehmen sie in der Reihenfolge ab:

Ru(IV) , Rh(III) , Ir(III) , Os(III) , Ir(IV) , Os(IV)

Neben dem erwarteten Halogenidaustausch treten Hydrolyseprodukte in Form von Aquo- und Hydroxokomplexen auf [3)4)5)].

Auf weitaus kompliziertere Reaktionsabläufe stößt man bei der Darstellung von Halogenamminkomplexen durch sukzessiven Ligandenaustausch (Tab.1)

Oxidationsstufe	Komplex	Farbe	Literaturstelle
II	$[Ru(NH_3)_6]Cl_2$		
III	$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ (X = Cl, Br)	farblos	11
	$[Ru(NH_3)_5X]X_2$ (X = Cl,Br,J)	Cl: gelb	12
		Br: gelb	12
		J: blau	13
	cis-$[Ru(NH_3)_4X_2]X$ (X = Cl, Br)	Orange	6,14,13
	trans-$[Ru(NH_3)_4J_2]J$		14
III	$[Os(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br)	farblos	15, 16
	$[Os(NH_3)_5X]X_2$ (X = Cl, Br)	hell-braun	16, 1o, 17
	$K[Os(NH_3)Cl_5]$	hell-gelb	18
III	$[Rh(NH_3)_6]Cl_3$	farblos	19, 2o
	$[Rh(NH_3)_5X]X_2$ (X = Cl,Br)	gelb	21, 22
	trans-$[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$	gelb	23
	$[Rh(NH_3)Br_3]$	braun	24
	$[Rh(NH_3)_3J_3]$	rot	25
	$K_2[Rh(NH_3)]Cl_5$	rot	26
IV	$[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$		8
III	$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$	farblos	27, 8, 9
	$[Ir(NH_3)_5X]X_2$ CX = Cl, Br)	gelb	27, 8, 9
	$[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl$	orange	8, 28
	$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$	gelb	8, 28

Tab.1 Bromoammin-Komplexe der Elemente Ru, Os, Rh und Ir.

Bei Betrachtung der in Tab.1 angeführten Komplexe und ihren Darstellungsmethoden fällt die Ausbildung äußerst stabiler Halogenopentammin-Komponenten auf.

Löst man z.B. $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ in konzentrierter Salzsäure, so bildet sich sehr schnell $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Damit ist jedoch die Reaktion unter diesen Bedingungen beendet. Selbst mehrstündiges Kochen des Chloropentammin-Komplexes in HCl führt nicht zu den erwarteten cis-trans-isomeren Dichlorotetramminkomplexen. Eine Fortsetzung der Reaktion unter heftigeren Bedingungen, wie sie die Umsetzung von $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ im Bombenrohr mit HCl bei 200 °C darstellt, führt zum vollständigen Austausch der Ammingruppen. Andererseits gelangt man vom Dichlorotetrammin-Komplex, dargestellt aus $[Ru(NH_3)_4C_2O_4]^-$ und HCl leicht zu dem neutralen Produkt $[Ru(NH_3)_3Cl_3]$ [6].

Osmium(III)-hexamminchlorid läßt sich durch Umsetzung mit HBr in den Bromopentammin-Komplex überführen [10].

Rhodium(III) bildet ebenfalls einen sehr stabilen Chloropentammin-Komplex, der sich durch Kochen mit HCl nicht verändert [7].

Iridium(III)-hexamminchlorid zeigt mit HBr und HCl keine Reaktion [8][9].

212 Mehrkernkomplexe

Die Mehrkernkomplexe von Ru, Os, Rh und Ir teilt man am zweckmäßigsten nach der Art ihrer Brückenliganden ein. Die am häufigsten vorkommenden Verbindungen dieser Art enthalten Sauerstoff- bzw. Stickstoffbrücken. Sie sind auf die Elemente Ruthenium, Osmium und Iridium beschränkt. Eine Verknüpfung der Zentralatome über Halogenliganden kommt hauptsächlich beim Rhodium(III) vor. Metall-Metall-Bindungen wurden bei Os(VIII) beobachtet.

Eine systematische Zusammenfassung dieser Komplexe in der Reihenfolge Ru, Os, Rh und Ir beinhaltet Tab.2.

Ruthenium

Zu den am gründlichsten untersuchten Mehrkernkomplexen der Pt-Elemente gehört die ursprünglich als $K_2[Ru(OH)Cl_5]$ formulierte Verbindung $K_4[Ru_2OCl_{10}]$. Das Komplexion entsteht durch Reaktion von RuO_4 mit HCl und kann neben Kalium- und Ammonium- auch Rubidium- und Cäsiumsalze bilden[30)29)31)]. Die erstmalige Formulierung als Zweikernkomplex erfolgte hauptsächlich auf Grund des beobachteten diamagnetischen Verhaltens [32)]. Den endgültigen Beweis erbrachten Röntgenuntersuchungen an Einkristallen, aus denen eine lineare Ru-O-Ru-Gruppierung mit den Atomabständen Ru-Cl = 2,34 und Ru-O = 1,80 Å hervorgeht. Der Diamagnetismus [33)] und die Absorptionsspektren [34)35)36)37)] dieser Verbindung wurden auf der Basis der molecular-orbital-Theorie erklärt und diskutiert.

Oxidationsstufe	Komplex	Farbe	Literaturstelle
IV	$K_4[Ru_2OCl_{10}]$	rot	29, 3o, 31
	$K_4[Ru_2OBr_{10}]$	schwarz	38, 36
III+IV	$[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{6+}$	rot	4o
	$[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{7+}$	braun	4o
VI	$[Ru_4N_{11}O_{12}H_{33}]$	braun	51
IV	$(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$	dunkel-braun	41, 42
	$(NH_4)_4[Os_2OBr_{10}]$	blau-grün	64, 36
	$[Os_2OCl_6Br_4]^{4-}$		43, 36
VI	$[Os_3N_7O_9H_{21}]$	braun	48, 49
IV	$[Os_2N(NH_3)_8X_2]X_3$	X:Cl braun X:Br braun	41, 65
VIII	$[Ba_9Os_3N_{10}]$	schwarz	63
III	$K_3[Rh_2Br_9]$	rot-braun	6o
	$K_4[Rh_2Br_{10}]$	rot	6o
	$K_5[Rh_2Br_{11}]$	dunkel-rot	6o
III+IV	$[Ir_3O(So_4)_9]^{10-}$	blau-grün	55, 54
	$[Ir_3N(So_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$	grün	55, 56, 57
	$[Ir_3NCl_{12}(H_2O)_3]^{4-}$	grün	55
III	$Cs_5[Ir_3Br_{14}]$	---	62

Tab.2 Mehrkernkomplexe der Elemente Ru, Os, Rh und Ir.

Auf dieselben Bindungsverhältnisse stößt man bei der aus $RuBr_3$ und KBr dargestellten Verbindung $K_4[Ru_2OBr_{10}]$, die man zunächst als Hydroxopentabromo-ruthenat(IV) ansah [38)36)].

Mehrkernkomplexe werden im Ruthenium(IV)-chloroaquo-System vermutet, in dem durch Änderung der Chloridionenkonzentration mehrere Farbumschläge beobachtbar sind. Dabei tritt eine violette Farbe auf, die dem ungeladenen Komplex $[Ru(H_2O)_2(OH)_2Cl_2]$ zugeschrieben wird [39)]. Dieser wird von anderen Autoren als $[Ru_3O_2Cl_6(H_2O)]$ angesehen [4o)].

Charakteristisch für die Ruthenammin-Komplexchemie ist die Bildung von intensiv rot gefärbten Verbindungen, die gewöhnlich als Rutheniumrot bezeichnet werden. Unter einer Vielzahl von Möglichkeiten ist die Luftoxidation von Ruthenium(III)-hexamminchlorid die bequemste Darstellungsmethode. Rutheniumrot wurde zunächst als $Ru_2Cl_2(OH)_2 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O$ und später als $[Ru(OH)Cl(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ formuliert [44)45)46)], bevor magnetische Messungen zu erneuten Strukturüberlegungen führten. Es ließ sich zeigen, daß der Komplex außer 14 Ammin- und zwei Sauerstoff-Liganden keine anderen Liganden besitzt. Die Struktur der Verbindung scheint die eines dreikernigen Komplexions mit linearen Sauerstoffbrücken zwischen den Zentralatomen zu sein. Da sich eine mittlere Oxidationsstufe von 1o/3 ergibt, müssen die Metallatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen:

$$[(NH_3)_5\,Ru^{III} - O - Ru^{IV}(NH_3)_4 - O - Ru^{III}(NH_3)_5]^{6+}$$

Der Diamagnetismus der Verbindung kann durch die Ausbildung von mehrzentrischen Molekülorbitalen, ähnlich denen im $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$-Ion erklärt werden. Rutheniumrot wird in saurer Lösung durch Luft,

Fe(III) und Ce(IV) zu einem braunen Ion gleicher Konstitution jedoch höherer Ladung oxidiert:

$$[(NH_3)_5\text{-}Ru^{IV}\text{-}O\text{-}Ru^{III}(NH_3)_4\text{-}O\text{-}Ru^{IV}(NH_3)_4]^{7+}$$

Dieses Ion ist paramagnetisch und besitzt ein magnetisches Moment von 1,13 BM pro Ru-Atom.

Mit fl. Ammoniak reagiert RuO_4 unter vollständig wasserfreien Bedingungen zu einem braunen Produkt der Zusammensetzung $Ru_4N_{11}O_{12}H_{33}$, für dessen Struktur bisher keine Vorschläge bekannt sind [51].

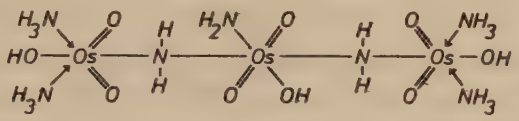
Osmium

Zweikernkomplexe des Typus $[M_2OX_{10}]^{4-}$ (X = Cl,Br) vermag auch Os(IV) zu bilden. Man hielt sie zunächst für einkernige Hydroxopentahalogeno-Komplexe [41]. Ihre Struktur wurde zweifelhaft, als eine Überführung in die Hexahalogeno-Komplexe mißlang. Weiterhin geben sie beim Erhitzen genau ein Mol Wasser ab [42]. IR-Untersuchungen zeigten schließlich, daß die Komplexionen eine lineares Os-O-Os-Skelett besitzen [36].

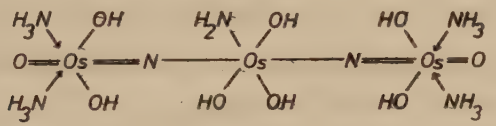
Vermutlich handelt es sich bei den Ionen $[OsCl_3Br_2(OH)]^{2-}$ und $[OsBr_5(OH)]^{2-}$, die aus den polymeren Verbindungen $[Os(OH)Cl_3]_n$ und $[Os(OH)Br_3]_n$ hergestellt wurden, ebenfalls um mehrkernige Komplexionen [43)36].

Mehrkernkomplexe mit Stickstoffbrücken wurden erst in neuerer Zeit beschrieben und nur teilweise strukturell geklärt. Sie bilden sich allgemein durch Einwirkung von fl. Ammoniak auf Hexachloro- bzw. Hexabromoosmat(IV) sowie auf OsO_4 unter verschiedenen

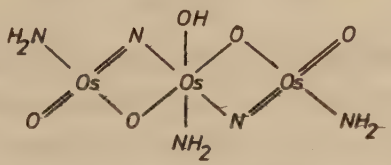
Reaktionsbedingungen. So entsteht aus fl. Ammoniak und OsO_4 bei 240°C ein als Dreikernkomplex formuliertes Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $Os_3N_7O_8H_{21}$ [48]. Zuerst wurde eine Struktur postuliert, in der Amidobrücken die Zentralatome miteinander verbinden [48]:



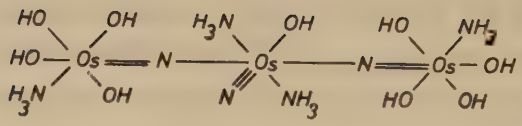
Anschließende Untersuchungen derselben Autoren befaßten sich eingehender mit den Vorstufen, die zu dieser Komplexbildung führen. Daraus resultierte folgende Neuformulierung [49]:



Bei der Pyrolyse spaltet der Komplex 2 Mole Ammoniak und 4 Mole Wasser ab und bildet einen anderen Mehrkernkomplex der Zusammensetzung $Os_3N_5O_5H_7$, dessen Struktur wie folgt angenommen wird [49]:



Gegen beide Formeln spricht die Tatsache, daß Amidogruppen nur äußerst widerstrebend als einzähnige Liganden fungieren [50]. Auf Grund von IR-Aufnahmen des vollständig ^{15}N-substituierten Komplexes wurde deshalb folgende Alternativstruktur vorgeschlagen:



Nitridokomplexe von Os(IV) entstehen durch Einwirkung von fl. Ammoniak unter Druck auf Hexachloro- bzw. Hexabromoosmat(IV). Sie besitzen die Bruttoformel $[Os_2N_9X_2H_{24}]X_3$ (X = Cl,Br) und erweisen sich als diamagnetisch [52)16)53)]. IR-Untersuchungen des deuterierten und ^{15}N-substituierten Bromokomplexes sprechen für folgende Struktur [36)]:

$$[(NH_3)_4BrOs^{IV} - N - Os^{IV}Br(NH_3)_4\ Br_3]$$

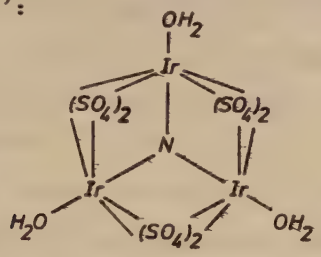
Die Os-N-Os-Gruppierung wird wie in den Komplexionen $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ und $Os_2OCl_{10}^{4-}$ als linear angesehen.

Eine Ausnahmeerscheinung unter den Mehrkernkomplexen der Pt-Elemente stellt die Verbindung $Ba_9Os_3O_{10}$ [63)] dar. Obwohl die Untersuchungen noch nicht vollständig abgeschlossen sind, kann als erwiesen angesehen werden, daß der Komplex Cluster-Struktur besitzt.

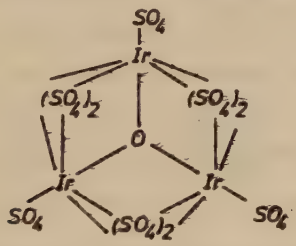
Iridium

Mehrkernkomplexe mit Zentralionen unterschiedlicher Oxidationsstufe vermag Iridium zu bilden. Erhitzt man Hexachloroiridat(III) mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man die von Lecoq de Boisbaudran [54)] beschriebenen grünen Sulfate [55)]. Sie enthalten das Komplexion $[Ir_3(SO_4)_9]^{10-}$ [56)]. Die Bindungsverhältnisse scheinen dieselben wie in den Nitridosulfaten $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ und $[Ir_3NCl_{12}(H_2O)_3]^{4-}$ zu sein [57)55)]. Die für $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$

angenommene Struktur sieht ein gleichseitiges Dreieck vor, dessen Ecken von 3 Ir-Atomen besetzt sind. Im Dreieckszentrum befindet sich koplanar zu den Metallatomen die Stickstoffbrücke [56)35)58)]:

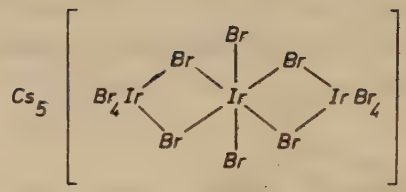


Das Komplexion ist diamagnetisch und enthält ein Ir(III)- und zwei Ir(IV)-Ionen pro Molekül; auf letztere ist die Oxidationswirkung der Verbindung zurückzuführen. Andere Salze desselben Typus sind $K_4[Ir_3N(NH_3)_3(SO_4)_6]^{4-}$ und $K_4[Ir_3N(\beta\text{-pic})_3(SO_4)_6]$ [59)]. $[Ir_3O(SO_4)_9]^{10-}$ besitzt ein Ir(IV) und zwei Ir(III)-Atome je Molekül. Eine denkbare Struktur ist folgende:



Damit die oktaedrische Konfiguration des Iridiums erhalten bleibt, müssen 6 Sulfatgruppen als Brückenliganden fungieren, während die restlichen drei einzähnig sind [35)].

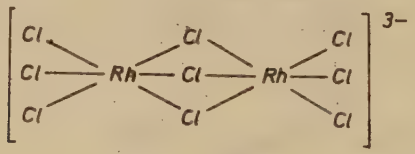
Ein Dreikernkomplex mit Bromobrücken ist die Verbindung $Cs_5[Ir_3Br_{14}].2H_2O$, die neben $Cs_3[IrBr_6].H_2O$ entsteht, wenn man ein Cs-Salz zu einer $Na_3[IrBr_6]$-Lösung gibt [62)].



Rhodium

Die Tendenz mehrkernige Komplexe mit Halogenobrücken zu bilden, ist beim Rhodium am stärksten ausgeprägt.

Aus $RhBr_3$, HBr und KBr bilden sich die Salze $K_3Rh_2Br_9$, $K_4[Rh_2Br_{10}]$ und $K_5[Rh_2Br_{11}]$ [60] sowie ein Gemischtligandkomplex der Formel $K_5[Rh_2Cl_{1,5}Br_{9,5}]$. Das Komplexion $[Rh_2Cl_6]^{3-}$ wurde über UV-Spektren auch in salzsauren $[RhCl_6]^{3-}$-Lösungen ermittelt [61]. Es muß als zweikernig angesehen werden, wobei die Rh-Atome über drei Cl-Atome verbunden sind:



22 Mikroanalytische Osmiumbestimmung

Die Bestimmung von Osmium erfolgt sowohl über klassisch-analytische als auch über physikalisch-chemische Verfahren.

Die in der Fachliteratur beschriebenen Methoden der Mikrogravimetrie beruhen auf der Bildung von organischen und anorganischen Os-Verbindungen.

Die zuerst verwendeten organischen Fällungsreagenzien waren Strychninsulfat, Thionalid und Phenyl-2-benzothiazol [66]. Die Niederschläge haben keine einheitliche Zusammensetzung, so daß eine direkte Wägung entfällt. Sie werden deshalb zu metallischem Osmium reduziert, welches ausgewogen wird. Aus 1,2,3-Benztriazol und OsO_4 erhält man die stöchiometrische Verbindung $Os(OH)_3(C_6H_4NHN_2)_3$, die bei 140°C getrocknet und anschließend gewogen werden kann. Der Zeitbedarf beträgt etwa 2 Stunden, während z.B. die Thionalidmethode 15 Stunden erfordert [69]. Besonders gut eignen sich die Verbindungen $OsBr_6$ .2Acridin bzw. $[OsCl_6]$.2Acridin zur gravimetrischen Osmiumbestimmung. Die Fällung erfolgt aus mineralsauren $[OsBr_6]^{2-}$- bzw. $[OsCl_6]^{2-}$-Lösungen. Die Verbindungen können nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther sowie Trocknen im Vakuum direkt ausgewogen werden [70].

Weniger Bedeutung besitzen anorganische Verbindungen für die gravimetrische Os-Bestimmung. Zwei Verfahren beruhen auf der Bildung von OsO_4. Dabei wird sowohl die direkte Auswaage von OsO_4 vorgeschlagen [67], als auch die Fällung als Kaliumosmat nach Reduktion mit Alkohol. Zur Auswaage gelangt $K_2OsO_4.2H_2O$ [68]. Direkt wägbar ist der Doppelkomplex $[Os(Thio)_6][Cr(SCN)_6]$ (Thio = Thioharnstoff), welcher aus mineralsauren Os(III)-lösungen mit Thio-

harnstoff und $K_3[Cr(SCN)_6]$ ausgefällt wird. Liegen Fremdionen vor, so muß Osmium in Form von OsO_4 vor der Fällung abgetrennt werden[70]

Bei den photometrischen Osmiumbestimmungen bedient man sich ausschließlich organischer Verbindungen, die bei genauer Einhaltung der Oxidationsstufe Farbkomplexe meist unbekannter Struktur bilden [71][72][73][74][75]. Unter bestimmten Bedingungen genügen solche Lösungen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die bekannteste Methode dieser Art bedient sich dabei des Osmium(III)-hexathioharnstoff-Komplexes, der den großen Vorteil besitzt, extrahierbar zu sein[76]. Der Nachteil all dieser Bestimmungen liegt in dem störenden Einfluß von Fremdmetallionen, die ebenfalls zur Farbkomplexbildung befähigt sind.

Auf dem katalytischen Effekt von Osmium auf verschiedene Reaktionen beruht eine Bestimmungsmethode mit der äußerst geringe Osmiummengen erfaßt werden können. Neben organischen Reaktionen[79] handelt es sich vor allem um Reduktionen von Ce(IV) mit As(III)[77] bzw. von ClO_3^- mit Br^- in Gegenwart von Ascorbinsäure [78].

Noch unvollständig ist das Material, das über polarographische Verfahren [84][85][86] und die Neutronenaktivierungsanalyse[80][81][82][83] vorliegt.

23 Ionophoretische Trennungen in nichtwäßrigen Medien

Die Wanderungsgeschwindigkeit v geladener Teilchen im elektrischen Feld wird für die trägerfreie Ionophorese näherungsweise durch folgende Beziehung beschrieben:

$$v = \frac{e \cdot E}{6\pi r \eta}$$

E: Feldstärke
e: effektive Ladung des Teilchens
r: effektiver Ionenradius
η: Viskosität des Lösungsmittels

Grundsätzlich gilt diese Beziehung auch für nichtwäßrige Medien. Die speziellen Eigenschaften des Lösungsmittels gehen unmittelbar in den Wert der Viskosität ein. Sie erzeugen unterschiedliche Dissoziations- und Solvatationsbedingungen und nehmen somit auch Einfluß auf die effektive Ladung und den effektiven Ionenradius.

Im allgemeinen wird sich daher die Beweglichkeit für eine bestimmte Teilchenart mit dem Lösungsmittel ändern.

Die Zahl der zu berücksichtigenden Parameter erhöht sich bei Einführung von Trägermedien beträchtlich, so daß der Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels noch komplizierter wird.

Diese Vorstellungen werden durch ionophoretische Trennungen von Alkali-Ionen in einigen organischen Lösungsmitteln [87] bestätigt. In Ameisensäure, Formamid, Acetonitril und Nitromethan nimmt die Ionenbeweglichkeit u in folgender Richtung ab:

$$u_{Cs^+}, u_{Rb^+}, u_{K^+}, u_{Na^+}$$

In Methanol, Äthanol, Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan und Tetrahydrofuran kehrt sich diese Reihenfolge um. In Äthylenglykoll besitzt K^+ die größte Ionenbeweglichkeit, gefolgt von Rb^+, Cs^+, und Na^+.

Hohen Beweglichkeiten in Tetrahydrofuran stehen nur sehr niedrige in Dioxan gegenüber.

3 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil bringt eine Beschreibung aller verwendeten und entwickelten Apparaturen und Verfahren.

Daneben enthält er die Herstellung von Reaktionsgemischen, aus denen neue Osmiumkomplexe isoliert und untersucht werden sowie die Ausarbeitung neuer Mikrobestimmungsmethoden.

31 Apparaturen und Arbeitstechnik

In diesem Kapitel werden die zur analytischen Untersuchung der Komplexe verwendeten Geräte angeführt und die neuen Ionophoreseapparaturen beschrieben.

311 Chemikalien und Geräte der analytischen Unterschungsmethoden

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Osmiumkomplexen diente K_2OsO_4 der Fa. Degussa Hanau. Alle anderen Substanzen waren pro-analysi-Präparate der Fa. Merck, Darmstadt.

Die physikalischen Untersuchungen der Komplexe wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

Doppelstrahl-Gitter-Spektralphotometer IR-12

Spektralphotometer DK-2A der Fa. Beckman Instruments, Fullerton, California

Massenspektrometer CH5 der Fa. Varian-Mat, Bremen

NMR-Spektralphotometer R1o der Fa. Perkin-Elmer, Beaconsfield, England

Thermowaage der Fa. Linseis, Selb, Bayern

312 Ionophoreseapparaturen und Arbeitstechnik

Für diskontinuierliche Trennungen in fl. Ammoniak wurde eine neue Ionophoresekammer entwickelt. Entsprechende Trennungen in wäßrigen Medien [88] wurden mit einer bereits beschriebenen Anordnung ausgeführt.

Präparative Trennungen ermöglichte die auf dem Prinzip der trägerfreien Durchflußionophorese beruhende, neu entwickelte Apparatur.

3121 Ionophoreseapparatur für diskontinuierliche Trennungen in fl. Ammoniak

Trennungen in fl. Ammoniak werden nach dem Prinzip der Hochspannungspapierionophorese durchgeführt. Bei der Entwicklung der Apparatur wurde besonders dem Umstand Rechnung getragen, daß Ammoniak nur im Temperaturbereich von -33,4 bis -77,7°C als Lösungsmittel fungiert. Neben der eigentlichen Ionophoresekammer benötigt man einen Ammoniakauftrager, eine Kondensationsanlage mit Vorratsgefäß sowie einen Handschuhkasten, in dem die Vorbereitungen zur Trennung getroffen werden. Die Kühlung des gesamten Arbeitsraumes ist auf Grund der hohen Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels nicht erforderlich.

Die Ionophoresekammer setzt sich aus zwei kühlbaren, 400 mm langen und 100 mm breiten Glasplatten zusammen. Auf die Oberplatte sind zwei Elektrodentröge von 30 mm Länge, 40 mm Höhe und 80 mm Breite im Abstand von 40 mm von den Plattenenden aufgeklebt (Abb.1

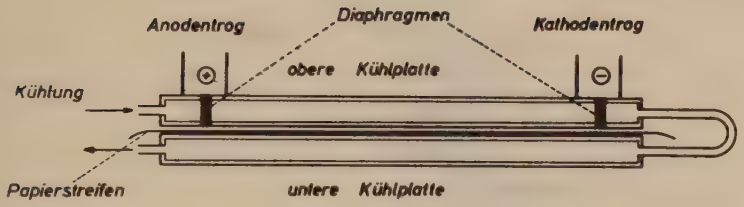


Abb.1 Längsschnitt durch die Ionophoresekammer

Von jedem Elektrodentrog aus führen vier Bohrungen mit PVC-Hülsen durch den Kühlraum der Platte. In diesen Hülsen befinden sich Asbestwolle-Diaphragmen. Zur intensiven Kühlung des Papierstreifens wird dieser während der Trennung mit Hilfe von zwei PVC-Klammern zwischen beide Glasplatten gepreßt.

Die Grundelektrolytlösung gelangt auf den Träger durch den Ammoniakauftrager (Abb.2). Dieser besteht aus einem 100 mm langen Glasrohr mit einem oberen Durchmesser von 20 mm; nach unten verjüngt sich das Rohr soweit, daß ein Silikonkautschukschlauch aufgesetzt werden kann. Darin befindet sich eng anliegend eine Glaskugel, die gegenüber einem Hahn den Vorteil leichterer Handhabung und besserer Dosierung besitzt.

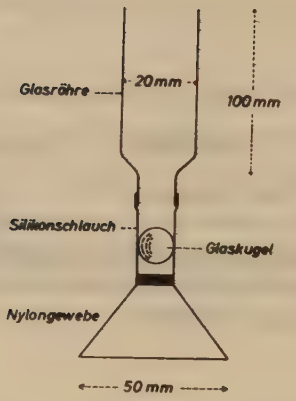


Abb.2 Ammoniakauftrager

Die Elektrolytlösung fließt durch einen porösen Nylonbausch, dessen untere Breite mit der des Papierstreifens übereinstimmt. Zur Stabilisierung dienen Kunststoffstäbchen, die fächerförmig über die ganze Länge des Nylonbausches reichen und mit diesem am unteren Rand des Silikonkautschukschlauches befestigt sind. Durch Fingerdruck gegen die Glaskugel fließt der fl. Ammoniak durch den Schlauch, verteilt sich gleichmäßig über den Nylonbausch und kann somit ohne Ausbildung von Konzentrationsgradienten aufgetragen werden.

Der für die Trennung benötigte Ammoniak wird mit festem KOH getrocknet, in einem auf -60°C gekühlten Dimrothkühler kondensiert und in einem zylinderförmigen Voratsgefäß aufgefangen (Abb.3)

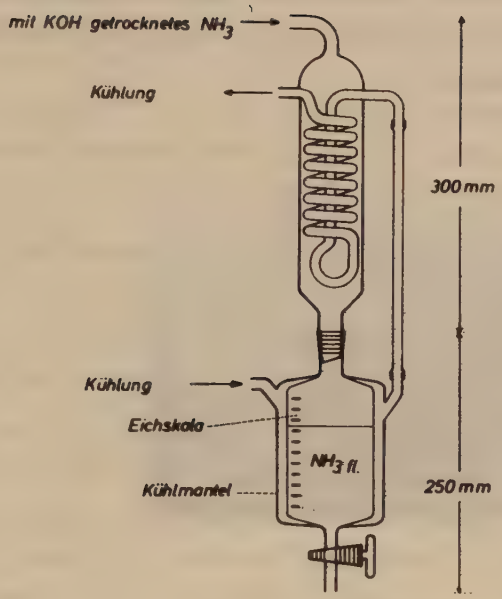


Abb.3 NH_3-Voratsgefäß mit Dimrothkühler

Das Voratsgefäß ist graduiert und von einem Kühlmantel umgeben. Dimrothkühler und Voratsgefäß sind über einen 14,5 mm Normalschliff miteinander verbunden. Ein Hahn gestattet die Entnahme des Ammoniaks.

Die Ionophoresekammer wird in einem Handschuhkasten von 800 mm Länge, 600 mm Höhe und 500 mm Breite aufgebaut. Er besteht aus durchsichtigem Plexiglas und ist den speziellen Anforderungen der

Ionophorese in fl. Ammoniak angepaßt. Um die Bildung explosiver Ammoniak-Sauerstoffgemische zu verhindern, kann der Kasten mit Stickstoff gespült werden. Hierzu dienen zwei auf gegenüberliegenden Seiten und in verschiedenen Höhen befindliche, durch Hähne verschließbare Öffnungen.

Abb.4 Handschuhkasten mit Ionophorese-kammer

Um Luftfeuchtigkeit weitgehend auszuschalten, erfolgt jeder Transport in oder aus dem Kasten über eine Schleuse. Ein Ballon, an einer Seitenwand angebracht, dient dem Druckausgleich. Der Boden des Kastens ist mit einer Gummimatte ausgelegt. Diese isoliert ihn gegen die durch das Kühlsystem hervorgerufene Kälte und verhindert somit Materialspannungen. Der Deckel besitzt neben einem Hahn für die NH_3-Zuleitung zwei im Durchmesser variierbare Öffnungen, durch die die Hochspannungskabel zu den Elektroden geführt werden.

3122 Ionophorese in fl. Ammoniak

Die Platten der Ionophoresekammer werden auf -50°C gekühlt. Als Kühlmittel dient Methanol, das aus einem Kryomaten in das Kammersystem gepumpt wird. Das Arbeiten bei tieferen Temperaturen ist nicht mehr möglich, weil der die Platten verbindende Schlauch unterhalb dieser Temperatur seine Elastizität verliert. Die Platten werden dadurch gegeneinander unbeweglich.

Obwohl die Möglichkeit besteht, den Ammoniak im Kasten zu kondensieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die für die Trennung erforderlichen Elektrolytlösungen außerhalb des Kastens herzustellen und sie anschließend einzuschleusen.

Das Salz für die Elektrodenlösung und den Grundelektrolyt wird eingewogen und in Dewargefäßen in abgemessenen Mengen fl. Ammoniaks gelöst. Da es sich bei den Analysengemischen jeweils nur um geringe Mengen (etwa 0,5 mg) handelt, werden diese in vorgekühlten Zentrifugengläsern mit fl. Ammoniak aufgenommen. Die Lösungen halten sich auf Grund der hohen Verdampfungsenthalpie des fl. Ammoniaks bis zur Auftragung auf den Papierstreifen. Zunächst nimmt man die Platten auseinander, füllt die Elektrodenlösung, welche konzentrierter als der Grundelektrolyt ist, in die Tröge und legt auf der Unterplatte einen Papierstreifen zum Vorkühlen aus. Dann füllt man das mit fl. Stickstoff vorgekühlte Glasgefäß des Ammoniakauftragers mit dem Grundelektrolyten und läßt den Nylonbausch bei gleichzeitigem Druck gegen Glaskugel und Silikonkautschukschlauch einmal über den Papierstreifen gleiten. Die Schwierigkeit der Auftragung besteht darin, den Streifen an allen Stellen gleichmäßig

zu benetzen. Nachfeuchten an verschiedenen Stellen verursacht wegen der nie völlig vermeidbaren Verdampfung des Lösungsmittels die Ausbildung von Konzentrationsgradienten auf dem Papierstreifen.

Das Trenngemisch wird mit einem Kapillarröhrchen von etwa 1 mm Durchmesser auf den Papierstreifen gebracht. Man kühlt es zu diesem Zweck in fl. Stickstoff vor und taucht es in die Lösung, die auf Grund der Kapillarkraft angesaugt wird. Man preßt nun den Papierstreifen mit Hilfe der Klammern zwischen den Platten fest und legt Spannung an die Elektroden.

Trennspannung	:	1500 Volt
Feldstärke	:	50 Volt/cm
Trennzeit	:	20 Minuten
Trenntemperatur	:	$-50^{\circ}C$

Unter diesen Bedingungen wandern $[OsBr_6]^{2-}$- und $[OsCl_6]^{2-}$-Ionen, die in wäßrigen Lösungen bei einer Konzentration von 0,01 Mol/l und $0^{\circ}C$ Beweglichkeiten von 26.10^{-5} bzw. 29.10^{-5} $cm^2/Volt.sec$ besitzen, in umgekehrter Reihenfolge wie in Wasser 14 bzw. 12 cm weit. Diese Werte sind natürlich nur als relativ anzusehen, da die Ionenwanderungsgeschwindigkeit von der den Träger benetzenden Menge an Grundelektrolytlösung abhängig ist.

Daß die Umkehrung der Ionenbeweglichkeiten nicht auf Grund chemischer Umsetzungen erfolgte, wurde durch UV-Spektren der eluierten Zonen bestätigt.

3123 Ionophoresekammer für diskontinuierliche Trennungen in wäßrigen Medien

Zur qualitativen Untersuchung kinetisch stabiler Komplexgemische

wird eine diskontinuierlich arbeitende Ionophoresekammer verwendet, die bereits eingehend beschrieben wurde [88]. In dieser Arbeit wird daher nur eine kurze Darstellung ihrer Wirkungsweise wiedergegeben.

Man befeuchtet einen 5 cm breiten und 90 cm langen Papierstreifen mit einer geeigneten Pufferlösung. Nachdem man das zu untersuchende Trenngemisch an einer markierten Stelle aufgetragen hat, preßt man den Streifen zwischen zwei gekühlte Glasplatten von 80 cm Länge und 25 cm Breite und läßt die Enden des Streifens in zwei mit Pufferlösung gefüllte Elektrodentröge eintauchen. Nach Anlegen einer Gleichspannung beobachtet man die durch unterschiedliche ionophoretische Wanderung bedingte Aufspaltung des Analysengemisches in einzelne Zonen.

3124 Kontinuierliche Ionophorese in wäßrigen Medien

Für die präparative Trennung der Komplexionen wurde eine Apparatur der trägerfreien Durchflußionophorese entwickelt (Abb.5). Die grundsätzliche Anordnung entspricht der des Pheroplans nach Barollier [89], unterscheidet sich von dieser jedoch durch kleinere Abmessungen und mehrere Verbesserungen. Diese betreffen den Zulauf des Trenngemisches, die Homogenität des elektrischen Feldes, die Regulierung der Durchflußgeschwindigkeit sowie den Auffang der getrennten Substanzen. Die Verkleinerung der Kühlplatten auf etwa 300 x 300 mm sowie die Entnahme der Lösungen mit Hilfe fest eingeklebter Polyäthylenschläuche erwies sich bereits bei der Entwicklung der Gegenstromionophorese als sehr zweckmäßig [92].

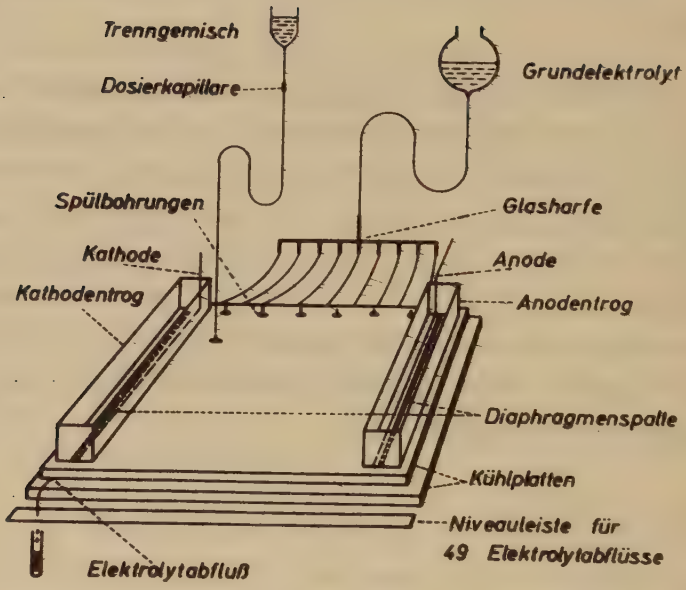


Abb.5 Apparatur zur kontinuierlichen ionophoretischen Trennung

31241 - Aufbau der Trennapparatur

Abb.6 zeigt einen Längsschnitt durch die kontinuierlich arbeitende Ionophoreseapparatur.

Zwei von Kühlsole durchflossene, gekammerte Glasplatten (1) der Abmessungen 300 x 300 mm werden durch fünf inkompressible Kunststoffplättchen (14) von 0,3 mm Dicke auf konstantem Abstand ge

halten. Der dadurch zwischen den beiden Glasplatten entstehende Spalt, wird von allen Seiten mit einem Zweikomponentenklebstoff abgedichtet, so daß eine Ionophoresekammer mit kapillarem Trennspalt entsteht.

Die beiden Elektrodentröge stehen über zwei mit Asbestwolle gefüllte, 2 mm breite Diaphragmenspalte, die durch den Kühlraum der Oberplatte führen, mit dem Trennspalt in Verbindung.

Durch neun über die gesamte Breite der Vorderseite gleichmäßig verteilte Polyäthylenschläuche (3) erfolgt der Zulauf des Grundelektrolyten. Die Schläuche sind in eingeschliffene Kerben der Oberplatten eingeklebt und führen über eine Glasharfe zu einem Voratsgefäß (4), dessen Flüssigkeitsniveau durch eine Mariottesche Flasche konstant gehalten wird. Über 7 mit Kunststoffhülsen versehene Bohrungen (5) durch die Vorderseite der Oberplatte können Luftblasen, die von dem Grundelektrolyten mitgeführt werden, aus der Trennfläche abgesaugt werden.

Das Trenngemisch wird in einem Niveaugefäß (7) aufbewahrt. Von dort gelangt es über einen Silikonkautschukschlauch (15) durch eine Bohrung mit einer PVC-Hülse (8) in den Trennspalt. Die Zulaufgeschwindigkeit wird dabei von einer Kapillaren (6) gesteuert. Das Niveaugefäß (7) besitzt einen Kühlmantel (9), der sich nach unten hin verjüngt. An die Verjüngung wird ein Schlauch von 10 mm Durchmesser angeschlossen. Ein am anderen Schlauchende angebrachter Glasansatz (11) ist so beschaffen, daß Niveaugefäß und Silikonkautschukschlauch das Analysengemisch in Form eines biegsamen Liebigkühlers umgeben, der an das Kühlsystem angeschlossen werden kann. Auf diese Art gelangt das Trenngemisch gekühlt in die Trennfläche.

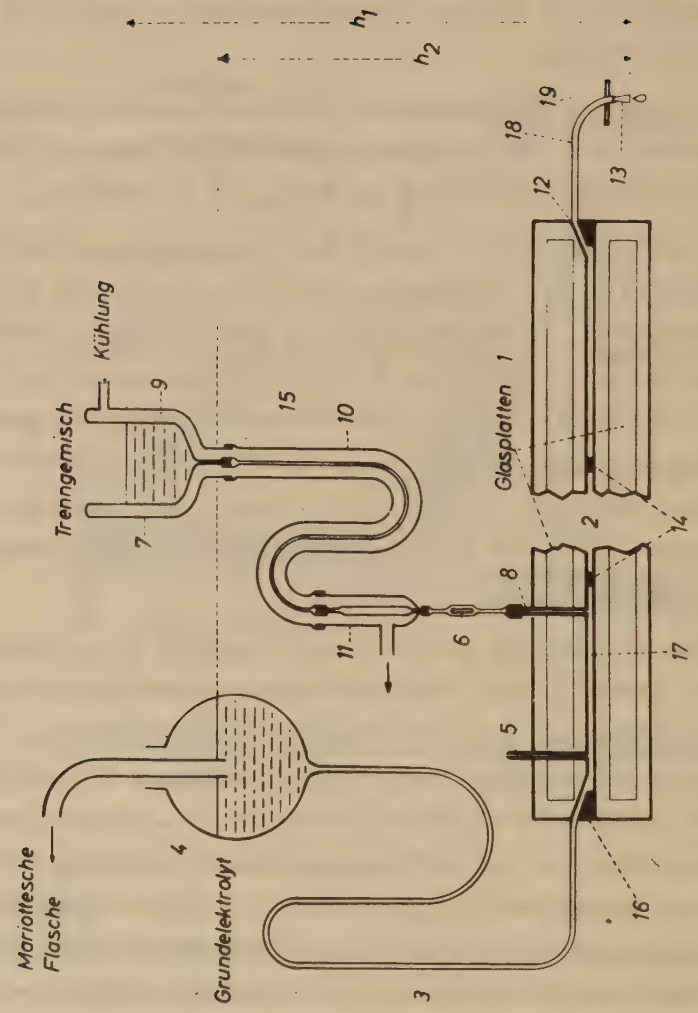


Abb.9 Längsschnitt durch die Apparatur zur kontinuierlichen Ionophorese

Der Abfluß der getrennten Substanzen und des Grundelektrolyten erfolgt über eine speziell entwickelte Auffangvorrichtung. Auf der Abflußseite der Apparatur sind 49 Polyäthylenschläuche (18) in gleichem Abstand angebracht. Sie sind in Kerben (12) eingeklebt, die in die Oberplatte eingeschliffen sind. Von dort werden die Schläuche wegen der fehlenden Kühlung auf möglichst kurzem Weg durch eine PVC-Leiste geführt, die mit 49 Bohrungen versehen ist. Jedes Schlauchende trägt eine Kapillare (13) gleicher Ausflußgeschwindigkeit. Mit Hilfe der Niveauleiste (19) können alle Kapillaren in einer Ebene angeordnet werden, so daß ein gleichmäßiger Abfluß über die gesamte Breite der Trennfläche gewährleistet ist. Die von den Kapillaren abtropfenden Lösungen werden in 49 gekühlten Reagensgläsern aufgefangen.

31242 Arbeitstechnik

Man füllt die Trennfläche mit dem Grundelektrolyten, welcher im allgemeinen aus einer Pufferlösung bekannter Konzentration besteht. Wegen der elektrolytischen Zersetzung während der Trennung wird für die Elektrodentröge eine konzentriertere Lösung desselben Puffers gewählt. Man kühlt nun die Kammer, indem man aus einem Kryomaten Kühlsole (Glycerin-Wassergemisch) von $0^{\circ}C$ in das Plattensystem pumpt. Dann läßt man das zu trennende Analysengemisch in die Trennfläche fließen und legt Spannung an die Elektroden. Im allgemeinen arbeitet man mit Spannungen zwischen 2000 und 3000 Volt; bei einem Elektrodenabstand von 25 cm werden somit Feldstärken von 80 bis 120 Volt/cm erzielt.

Der Zufluß der Elektrolytlösungen wird hydrostatisch gesteuert (Abb.6). Durch die Höhe der Niveauleiste ist der Bezugspunkt des hydrostatischen Systems festgelegt. Die Größen h_1 und h_2 stellen die Höhenunterschiede zu den Niveaus von Grundelektrolyt und Trenngemisch dar. Durch Variation von h_1 und h_2 reguliert man die Zulaufgeschwindigkeit von Probelösung und Grundelektrolyt. Dabei ist zu beachten, daß h_1 stets größer sein muß als h_2, damit das Analysengemisch in die Trennfläche gelangen kann.

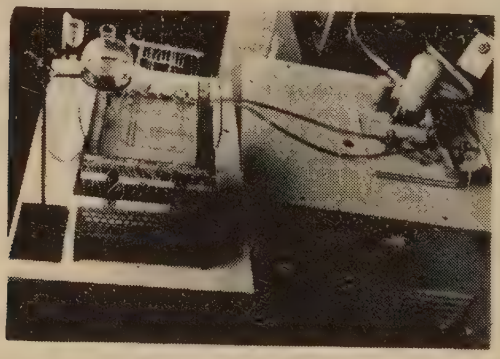


Abb.7 Trennapparatur mit Kryomat und Hochspannungsgleichrichter

Voraussetzung für lange und vor allem wartungsfreie Trennungen ist eine stets gleichmäßige und laminare Strömung des Grundelektrolyten. Die Wanderung der getrennten Ionen erfolgt dann unter einem charakteristischen Ablenkungswinkel zu bestimmten Abflußstellen.

32 Herstellung von Komplexgemischen

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Reaktionen war ein sukzessiver Austausch von NH_3- und Br^--Liganden.

Ausgangsprodukt war zunächst $[OsBr_6]^{2-}$, das mit fl. Ammoniak umgesetzt wurde. Nachdem diese Reaktion unter verschiedenen Bedingungen weder Gemischtligand- noch neue Mehrkernkomplexe lieferte, wurde die Substitution der Ammingruppen des $[Os(NH_3)_6]^{3+}$-Ions durch Bromid angestrebt.

321 Umsetzung von $K_2[OsBr_6]$ mit fl. Ammoniak

Proben von 2 bis 3 mg $K_2[OsBr_6]$ wurden in etwa 5 ml fl. NH_3 gelöst und in einem Kryomaten verschlossen aufbewahrt. Bei einer schrittweisen Variation der Versuchstemperatur von -65 bis -35°C in Intervallen von 10°C änderten sich die Reaktionszeiten von 10 Min. bis zu 24 Std. Die Lösungen wurden anschließend mit fl. NH_3 aufgenommen und auf einen Papierstreifen übertragen. Die Trennung erfolgte in der in Kap.3121 beschriebenen Trennkammer.

Trennspannung	: 1500 Volt
Temperatur	: -50°C
Grundelektrolyt	: 0,1n NH_4NO_3-Lösung
Elektrodenlösung	: 0,5n NH_4NO_3-Lösung
Trennzeit	: 20 Minuten

Die Ionopherogramme zeigten lediglich die Zonen des nicht umgesetzten Hexabromoosmat(IV)-Ions. Ein Ligandenaustausch ist unter diesen Bedingungen nicht festzustellen.

Die Reaktion wurde daraufhin unter Druck fortgesetzt. Dazu werden wiederum 2 bis 3 mg K_2OsBr_6 mit fl. NH_3 aufgenommen, diesmal jedoch in einem Bombenrohr, das nach Einfrieren der Lösung abgeschmolzen wird. Das braune Reaktionsgemisch läßt man langsam auftauen. Zunächst erkennt man keine Farbänderung, die auf den Ablauf einer chemischen Reaktion hindeutet. Erst bei etwa 0^oC beginnt mit gleichzeitiger Farbaufhellung die Abscheidung eines dunkelbraunen, kristallinen Niederschlages. Dieser Prozess endet bei $+25^oC$ mit einem Farbumschlag der Lösung von hellbraun nach violett.

Nach Einfrieren mit fl. Stickstoff öffnet man das Bombenrohr und temperiert anschließend das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Kryomaten auf -40^oC. Nach vollständiger Sedimentation des braunen Niederschlages wird die überstehende schwach gelbliche Lösung dekantiert. Daraus gewinnt man durch Gefriertrocknung den NH_3-löslichen Anteil der Reaktionsprodukte.

Die Ionophorese dieses NH_3-löslichen Anteils ergab sowohl in wäßrigem Medium wie in fl. Ammoniak stets nur eine zu Kathode wandernde gelbe Zone. Diese wurde nicht näher untersucht. Vermutlich handelt es sich dabei um den schon beschriebenen, sehr stabilen Zweikernkomplex $[Os(NH_3)_8NBr_2]Br_3$ (Kap.212).

Der braune Rückstand wird mehrmals in fl. Ammoniak gewaschen und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. Versuche, ihn in Wasser oder anderen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zu lösen, verliefen erfolglos. Der Niederschlag erweist sich als vollkommen homogen. Sein IR-spektrum bestätigt das Vorliegen des von Watt und Vaska [10] erstmals isolierten Doppelkomplexes $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$.

322 Umsetzung von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr

Die Darstellung des zu substituierenden $[Os(NH_3)_6]^{3+}$-Ions verläuft über den Doppelkomplex $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ [17]. Zur Vermeidung von Ausbeuteverlusten wird dieser direkt mit HBr (d = 1,5) am Rückfluß gekocht. Der tiefbraunen Lösung wurden laufend Proben entnommen. Diese wurden über KOH getrocknet und anschließend ionophoretisch untersucht.

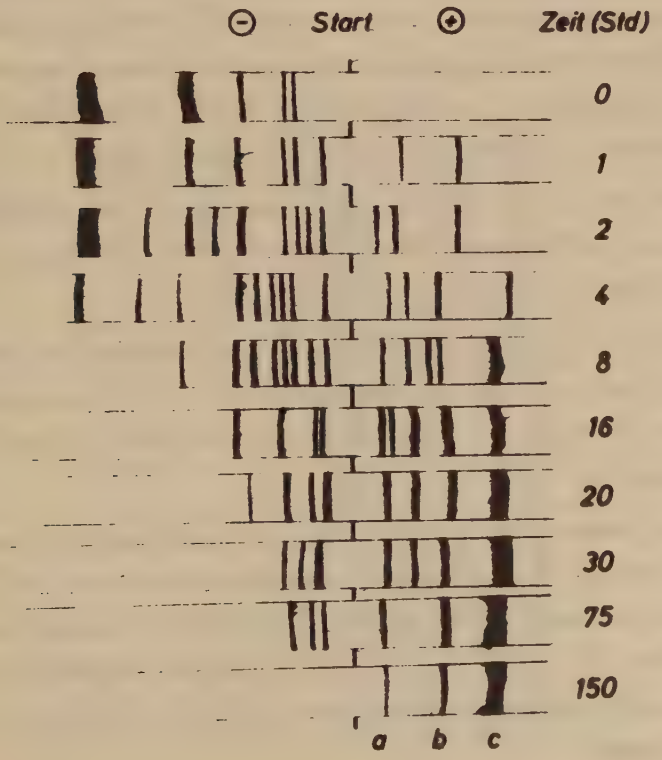


Abb.8 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr bei 125°C

Die Ionophorese wurde in der in Kap.3123 beschriebenen Kammer unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Grundelektrolyt: 0,5n CH_3COOH-CH_3COOK -Pufferlösung

Trennspannung : 3000 Volt

Temperatur : 0^oC

Trennzeit : 30 Minuten

Abb.8 vermittelt einen Eindruck von den vielfältigen und komplizierten Komplexumsetzungen, die im Verlauf dieser Reaktion eintreten. Die einzelnen Ionopherogramme geben die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach den angeführten Zeiten wieder. Einige kationische Komplexe sind farblos und nur unter UV zu erkennen. Aus Gründen der Vollständigkeit mußten sie entsprechend ihrer Konzentration in die Pherogramme gezeichnet werden.

Die oberen vier Streifen (Reaktionszeit 0 bis 4 Stunden) zeigen eindeutig den Osmium(III)-hexamminkomplex als am schnellsten wandernde kationische Zone.

Daneben haben sich bereits andere Verbindungen gebildet. Weder ihre große Zahl noch die sehr unregelmäßigen Wanderungswege deuten auf das Entstehen von Bromoammin-Komplexen durch sukzessiven Ligandenaustausch hin.

Der Hexabromoosmat(IV)-Komplex, der durch Spaltung des Doppelkomplexes und anschließender Luftoxidation entsteht, ist ebenso wie der Hexamminkomplex bereits zu Beginn der Reaktion im Gemisch vorhanden. Er bildet jedoch mit kationischen Komponenten schwerlösliche Niederschläge und erscheint deshalb nicht auf den Ionopherogrammen.

Mit zunehmender Reaktionszeit bilden sich immer mehr anionisch wandernde Komplexe, bis schließlich nur noch ein gelber Komplex a

und ein roter Komplex b neben $[OsBr_6]^{2-}$ (c) in dem Reaktionsgemisch vorliegen. Beide Komplexionen sind so stabil, daß sie selbst nach 2-monatigem Kochen in HBr noch in beträchtlicher Konzentration nachweisbar sind.

Im Verlauf der gesamten Reaktion konnten etwa 20 Komplexionen (Abb.8) beobachtet werden.

323 Gealterte Lösungen von Reaktionszwischenprodukten

Die Zwischenprodukte der Umsetzung von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit

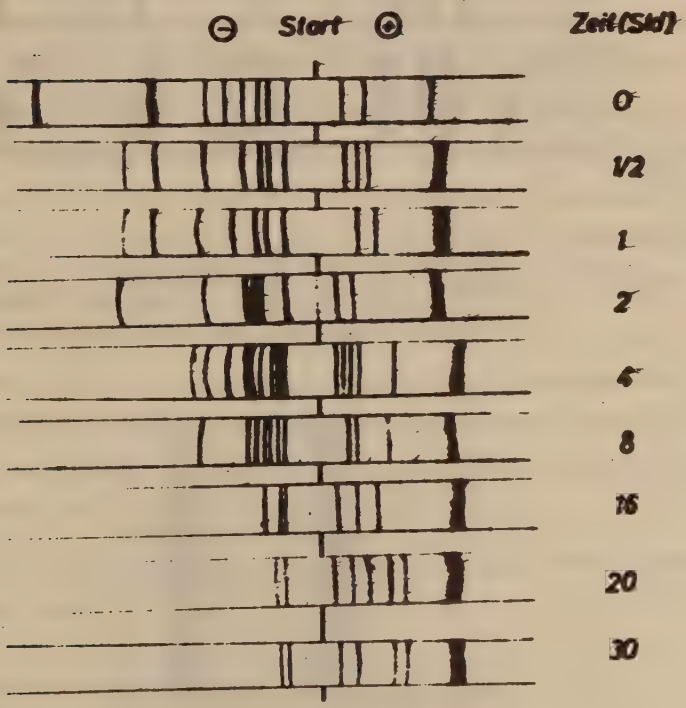


Abb.9 Reaktionsgemische der Umsetzung von HBr mit $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ nach 24-stündiger Alterung

HBr (Kap.322) wurden nach Alterung in wäßriger Lösung hinsichtlich der Stabilität der entstandenen Komplexionen untersucht (Abb.9).

Dazu wurden die Proben in 1 ml Wasser gelöst und 24 Stunden bei 20°C aufbewahrt. Die ionophoretische Trennung erfolgte unter den in Kap.322 beschriebenen Bedingungen. Die Zahl der Komplexe hat in den gealterten Lösungen zugenommen. Nur ein Teil der ursprünglich vorhandenen bleibt erhalten (Abb.1o).

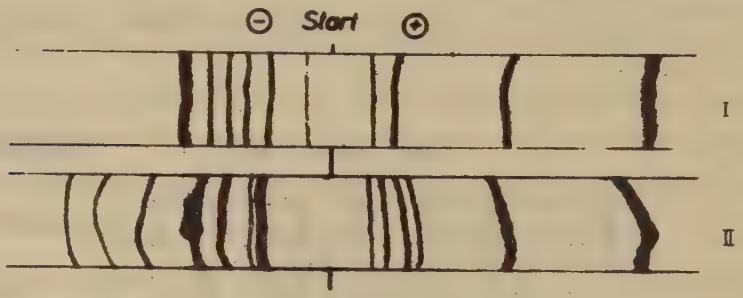


Abb.1o Zwischenprodukte der Umsetzung von HBr mit $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ nach 4 Stunden; ohne Alterung (I) und nach Alterung (II)

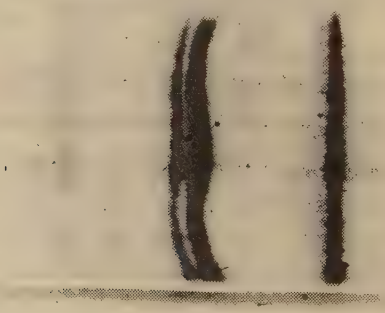


Abb.11 Kationische Komplexe nach 4 Stunden Reaktionszeit und 24-stündiger Alterung

Auffallend sind die intensiven Farben der entstandenen kationischen Komplexionen (Abb.11), sowie deren geringes Diffusionsbestreben während der Ionophorese.

33 Isolierung neuer Osmium-Komplexe

Aus dem Verhältnis der Wanderungsstrecken (Abb.8)

$$[OsBr_6]^{2-} \quad : \quad b \quad : \quad a \quad = \quad 5 \quad : \quad 3 \quad : \quad 1$$

ergeben sich für die Verbindungen a und b Ionenbeweglichkeiten von 5 bzw. 16 x 10^{-5} cm^2/Volt.sec . Diese Werte gelten annähernd für 0,01 molare Lösungen und sind bezogen auf die Ionenbeweglichkeit von $OsBr_6^{2-}$. Die bekannten anorganischen Anionen besitzen unter diesen Bedingungen eine bedeutend höhere Ionenbeweglichkeit. Für die Trennung nach dem Verfahren der Gegenstromionophorese, das am schnellsten die Isolierung reiner Verbindungen erlaubt, ist jedoch ein Anion kleinerer Beweglichkeit erforderlich. Grundsätzlich sind auch negativ geladene organische Ionen verwendbar, jedoch fehlt ihnen in der Praxis die erforderliche Reinheit.

Die präparative Trennung der neuen Komplexe wurde deshalb in der nach dem Prinzip der Durchflußionophorese arbeitenden Apparatur (Kap.314) durchgeführt. Hierbei sind die getrennten Komplexlösungen mit dem Grundelektrolyten verunreinigt.

Der ionophoretischen Trennung schließt sich die Reindarstellung der Komplexe an.

331 Präparative Trennung des Reaktionsgemisches

Zur präparativen Darstellung der Komplexe a und b wurde 1g $K_2[OsBr_6]$ in 30 ml fl. Ammoniak gelöst und nach den in Kap.322 be-

schriebenen Bedingungen umgesetzt. Die Ausbeute an $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ betrug etwa 500 mg. Diese Substanz wurde in 1l HBr (d = 1,5) gelöst und drei Tage am Rückfluß gekocht. Nach Destillation der überschüssigen HBr wurde das Reaktionsgemisch über KOH im Vakuum getrocknet.

Die ionophoretische Trennung erfolgte mit Hilfe der in Kap.3124 beschriebenen Apparatur unter den folgenden Bedingungen:

Grundelektrolyt	:	0,01n CH_3COOH-CH_3COOK-Puffer
Elektrodenlösung	:	0,1n CH_3COOH-CH_3COOK-Puffer
Spannung	:	2000 Volt
Temperatur	:	0°C

Der Trennprozess verläuft nur dann ungestört, wenn die Konzentration des Analysengemisches höchstens ebenso groß ist, wie die des Grundelektrolyten. Damit ist der Konzentration der zu trennenden Lösung eine obere Grenze gesetzt.

Unterwirft man eine wäßrige Lösung der Reaktionsprodukte direkt der kontinuierlichen Trennung, so beobachtet man an der Einlaufstelle eine starke Verbreiterung der Analysenzone; dann erst beginnt die Entmischung. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem hohen NH_4Br-Gehalt des Reaktionsgemisches zu suchen.

Die zusätzliche Salzbelastung im Trenngut wird vermieden, indem man vor der Ionophorese die Komplexe gemeinsam als Cs-Salze fällt und die NH_4Br-haltige Lösung verwirft. Aus dem Niederschlag lösen sich die Komplexe a und b mit wenig Wasser, während die ebenfalls störenden $[OsBr_6]^{2-}$-Ionen zum größten Teil als schwerlösliches $Cs_2[OsBr_6]$ zurückbleiben.

Die so hergestellte Lösung enthält neben den Komplexionen a und b nur noch geringe Verunreinigungen. Wegen der verringerten Fremd-

salzbelastung wird nun trotz hoher Komplexkonzentration eine vollständige Entmischung der Substanzen erreicht. Die Trennung der Komplexionen a und b neben $[OsBr_6]^{2-}$ zeigt Abb.12.

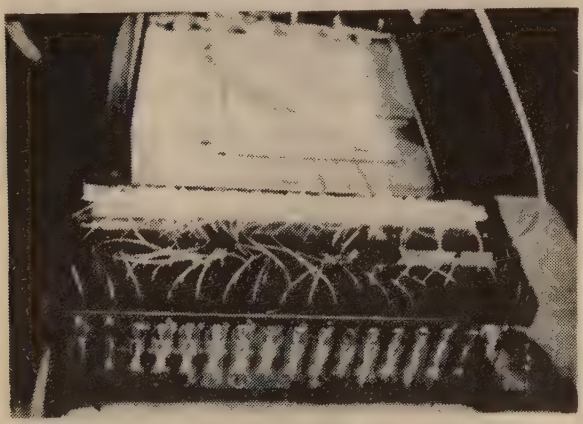


Abb.12 Kontinuierliche ionophoretische Trennung des Reaktionsgemisches

332 Reindarstellung der Komplexe

Die aufgefangenen Komplexlösungen werden über KOH im Vakuum getrocknet. Damit nach Verdampfen der Essigsäure keine alkalische Reaktion durch das verbleibende CH_3COOK eintritt, setzt man den Lösungen einige Tropfen HBr zu.

Der Rückstand besteht aus dem Kaliumsalz des entsprechenden Komplexes und KBr. Dieses Gemisch nimmt man mit möglichst wenig Wasser auf und fällt mit einer essigsauren 0,15n CH_3COOCs-Lösung in der Kälte. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, in Wasser gelöst und wieder mit CH_3COOCs-Lösung gefällt. Zur Entfernung des

noch vorhandenen CH_3COOCs werden die Komplexe mit einem Aceton-Wassergemisch (5:1) mehrmals gewaschen und schließlich über H_2SO_4 getrocknet.

Die Ausbeute beträgt bei jedem Komplexsalz etwa 25 mg. Bei vorsichtiger Fällung bilden beide Komplexe charakteristische Kristalle (Abb.13 und 14). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sie Auslöschung parallel zu den Längskanten. Debye-Scherrer Aufnahmen sind sehr linienreich und lassen sich nicht deuten.

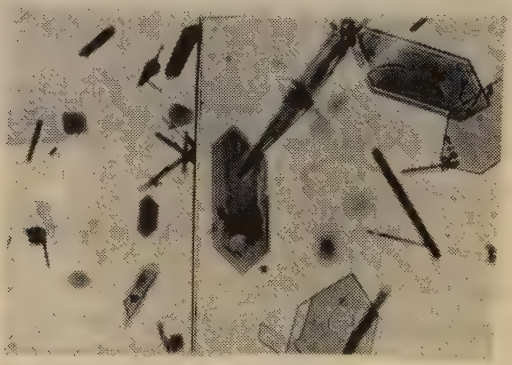


Abb.13 Cs-Salz von Komplex a in 125- und 560-facher Vergrößerung

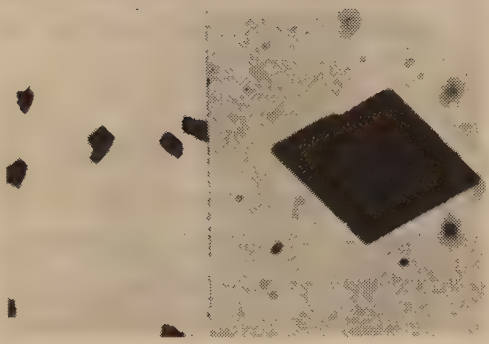


Abb.14 $(C_4H_9)_4N$-Salz von Komplex b in 125- und 560-facher Vergrößerung

34 Ausarbeitung quantitativer Mikrobestimmungsmethoden

Die neu dargestellten Komplexe erwiesen sich als so stabil, daß eine quantitative Elementaranalyse von Osmium und Bromid mit den bisher bekannten Verfahren nicht durchführbar ist. Deshalb wurden Bestimmungsmethoden entwickelt, die sowohl der ungewöhnlichen Stabilität Rechnung tragen, als auch der Tatsache, daß die zu untersuchenden Komponenten nur in Mikromengen zur Verfügung stehen.

341 Photometrische Osmiumbestimmung

Mit Hilfe starker Oxidationsmittel ist es möglich, Osmiumverbindungen unter Bildung von OsO_4 zu zerstören. Dieses zeichnet sich durch einen hohen Dampfdruck aus und kann aus Reaktionsge-

mischen abdestilliert werden. Mit konzentrierter HBr bildet sich mit quantitativer Ausbeute der äußerst stabile Hexabromoosmat(IV)-Komplex:

$$OsO_4 + 10\ HBr \longrightarrow H_2[OsBr_6] + 2\ Br_2 + 4\ H_2O$$

Dieser eignet sich wegen seiner hohen molaren Extinktion ausgezeichnet für photometrische Bestimmungen. Verdünnte Lösungen genügen streng dem Lambert-Beerschen Gesetz.

3411 Destillationsapparatur

Die Zersetzung der Osmiumverbindungen erfolgt in einer speziellen Destillationsapparatur (Abb.15).

Der Destillationskolben (1) von 45 mm Durchmesser trägt einen Tropftrichter (2), in dem sich das Oxidationsmittel befindet. Über einem Normalschliff (7,5 mm) stellt ein gebogenes Glasrohr (4 mm innerer Durchmesser) mit einer Aufweitung (4) die Verbindung zum Liebigkühler her. Der Destillationsweg endet in einem mit HBr gefüllten Vorlagekolben. Drei Aufweitungen (9) von 1o mm Durchmesser verhindern nach Beendigung der Destillation das Zurücksteigen der Vorlagelösung. Zur Spülung des Destillationsweges mit HBr besitzt die Apparatur ein Gefäß (7) mit Schliffhahn (6).

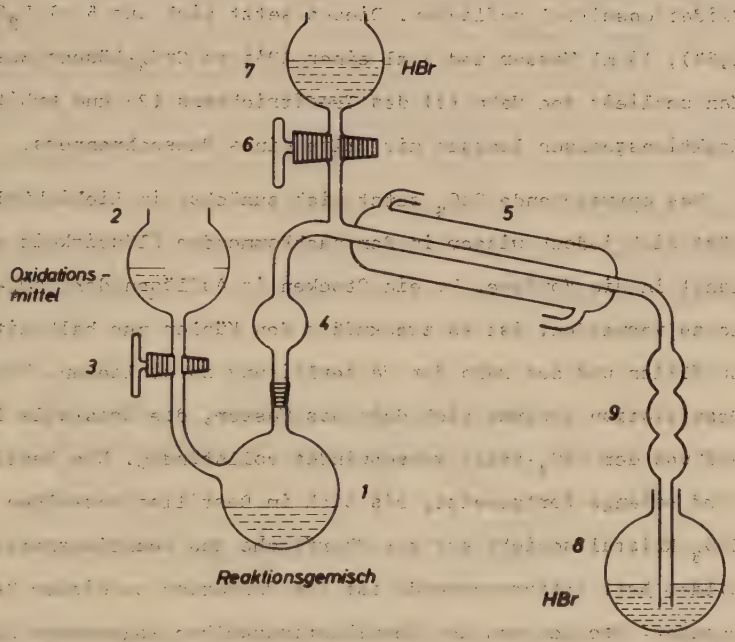


Abb.15 Destillationsapparatur zur Osmiumbestimmung

3412 Arbeitstechnik

Die abgewogene Substanz (2 bis 3 mg) wird in einem Wägeschiffchen aus Porzellan so in den Destillationskolben (1) gebracht, daß nichts an der Wand des Kolbens haften bleibt. Man beschickt nun die Vorlage mit etwa 10 ml HBr, verbindet den Destillationskolben mit dem Kühlerteil und taucht dessen unteres Ende etwa 1 cm tief in die Vorlagelösung ein. Beide Schliffhähne (6 und 3) sind ge-

schlossen. Aus dem Tropftrichter (2) läßt man etwa 3 bis 4 ml an Oxidationsmittel zufließen. Dieses setzt sich aus 5 ml H_2SO_4 (d = 1,84), 10 ml Wasser und 5 ml einer 10%igen CrO_3-Lösung zusammen. Man schließt den Hahn (3) des Tropftrichters (2) und erhitzt das Reaktionsgemisch langsam mit Hilfe eines Bunsenbrenners.

Das entweichende OsO_4 setzt sich zunächst im Liebigkühler ab, löst sich jedoch wieder in der nachkommenden Flüssigkeit und gelangt in die Vorlage. Um ein Stocken im Auflösen der OsO_4-Kristalle zu vermeiden, ist es zweckmäßig den Kühler nur halb mit Wasser zu füllen und den Hahn der Wasserleitung zu schließen. Während der Destillation erwärmt sich dann das Wasser, die Kristalle lösen sich auf und der OsO_4-Belag verschwindet vollständig. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis sich im Destillationskolben eine CrO_3-Kristallschicht auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches gebildet hat. Erfahrungsgemäß ist die Oxidation zu diesem Zeitpunkt beendet. Nachdem man den Destillationskolben abgenommen hat, spült man die letzten Spuren von OsO_4 mit etwa 4 ml HBr konz. aus dem Zulaufgefäß (7) in die Vorlage. Damit die Spülung die gesamte Wandung erfaßt, sind sowohl die Bohrung des Hahns (6) als auch die Zuleitung dem Durchmesser des Destillationsweges angepaßt.

Die $[OsBr_6]^{2-}$-haltige Vorlage wird erhitzt. Dabei entweicht das entstandene Brom. Nach Abkühlen füllt man die Lösung in einem 100 ml Meßkolben mit Wasser auf und mißt deren Extinktion.

3413 Aufstellung der Eichkurve

Da die freie Säure $H_2[OsBr_6]$ nur in konzentrierter HBr stabil ist, wird das schwerlösliche Cs-Salz der Säure als Eichsubstanz

eingewogen.

Nach der in Kap.3412 angeführten Methode wird 1g K_2OsO_4 in die freie Säure $H_2[OsBr_6]$ umgesetzt. Zu dieser Lösung gibt man nach Vertreiben des als Nebenprodukt entstandenen Broms 1,5g CsBr, das in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Dabei fällt der Komplex langsam aus. Nach dem Erkalten der Lösung filtriert man den Niederschlag, wäscht ihn mehrmals in verdünnter HBr und trocknet ihn im Vakuum. Die Verbindung fällt in Form von schwarzen Oktaedern aus. Sie enthält kein Kristallwasser (siehe auch Abb.18).

% $Cs_{gef.}$	% $Cs_{theor.}$	% $Br_{gef.}$	% $Br_{theor.}$
28,4	28,4	51,1	51,2

Tab.3 Elementaranalysen von $Cs_2[OsBr_6]$

Zur Aufstellung der Eichkurve werden jeweils einige mg des bei 200°C getrockneten $Cs_2[OsBr_6]$ mit einer Mikrowaage auf $\pm$ 1µg genau eingewogen. Die Proben löst man in verdünnter HBr (1 Teil konz. HBr, 9 Teile Wasser) in 100 ml Meßkolben und bringt sie in einem Thermostaten auf eine Temperatur von 20°C. Die Konzentration der Lösungen liegen zwischen $0{,}951.10^{-5}$ und $7{,}15.10^{-5}$ Mol/l (Tab.4); das entspricht einem Os-Gehalt von 8,8 bis 66,9 µg/ml.

Das Absorptionsspektrum von $[OsBr_6]^{2-}$ zeigt Abb.16. Es empfiehlt sich, wegen der größeren Breite das Maximum bei 496 mµ als konstante Wellenlänge zu wählen.

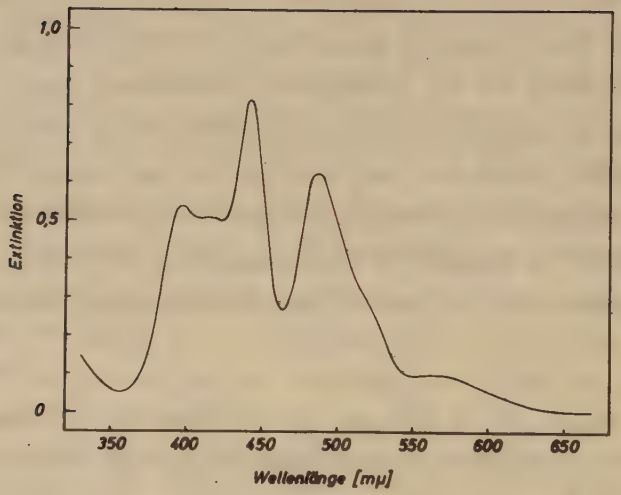


Abb.16 Absorptionsspektrum von $Cs_2[OsBr_6]$

Die Extinktion der Proben wurden in 10 mm Küvetten mit Hilfe eines Spektralphotometers gemessen.

mg $Cs_2[OsBr_6]$	c (Mol/l)·10^5	E
0,889	0,951	0,061
1,425	1,524	0,097
2,283	2,441	0,152
2,989	3,196	0,203
3,645	3,907	0,248
3,921	4,192	0,266
4,137	4,423	0,281
5,114	5,468	0,348
5,885	6,292	0,401
6,689	7,151	0,455

Tab.4 Meßdaten zur Aufstellung der Eichkurve

Innerhalb der verwendeten Konzentrationsbereiche beobachtet man ein lineares Anwachsen der Extinktion mit steigender Konzentration und damit die exakte Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes (Abb.17).

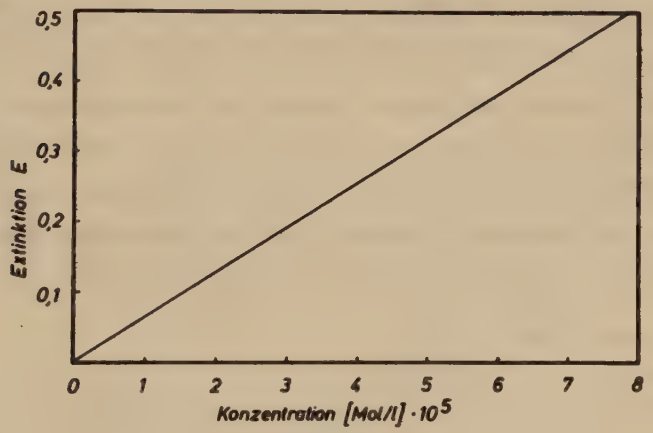


Abb.17 Eichkurve

Die bei 20°C gemessenen Lösungen sind über große Zeiträume beständig. Selbst nach mehrstündigem Aufenthalt im Thermostaten zeigen sie noch dieselbe Extinktion wie zum Zeitpunkt ihrer Herstellung (Tab.4).

$C_{(Mol/l)}$	$E_{(0h)}$	$E_{(1h)}$	$E_{(2h)}$	$E_{(4h)}$	$E_{(24h)}$	$E_{(100h)}$
2,441	0,152	0,151	0,152	0,152	0,151	0,152
3,907	0,248	0,248	0,247	0,249	0,248	0,248
5,468	0,348	0,438	0,349	0,348	0,348	0,348

Tab.4 Zeitabhängigkeit der Extinktion von $[OsBr_6]^{2-}$-Lösungen

Temperaturschwankungen von ± 5°C sind ebenso wie Änderungen der Säurekonzentrationen ohne Einfluß auf die Extinktion.

3414 Prüfung der Methode

Zehn Proben bekannten Os-Gehaltes wurden nach der in Kap.3412 beschriebenen Art behandelt. Die entstehende HBr-saure $[OsBr_6]^{2-}$-Lösung wird in einen 100 ml Meßkolben gespült und mit H_2O aufgefüllt. Tab.5 enthält die Ergebnisse der 10 Bestimmungen. Die mittlere Abweichung von der Eichkurve ergibt sich aus dem Mittelwert aller Fehler. Sie beträgt für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich -1,1 Rel.%; in dem für ein Spektralphotometer günstigen Extinktionsbereich von 0,2 bis 0,7 jedoch nur -0,26 Rel.%

Einwaage (mg)	$c_{theor.} \times 10^5$ (Mol/l)	E	$c_{berechnet} \times 10^5$ (Mol/l)	% Δ c (rel.)
0,248	0,26	0,015	0,25	-3,8
0,535	0,57	0,036	0,56	-1,7
0,911	0,97	0,040	0,94	-3,0
1,804	1,93	0,120	1,90	-1,5
2,563	2,74	0,175	2,74	——
3,451	3,69	0,232	3,68	-0,2
4,611	4,93	0,314	4,93	——
5,674	6,06	0,484	6,04	-0,3
6,435	6,85	0,437	6,85	——
6,632	7,09	0,450	7,08	-0,1

Tab.5 Meßwerte zur Kontrolle der Os-Bestimmungsmethode

342 Bromidbestimmung in stabilen Os-Komplexen

In vielen Halogenokomplexen der Pt-Elemente gelingt die Abspaltung sämtlicher Halogenide vom Zentralatom nur durch Reduktion mit Zink in sauren Lösungen. Ursache ist die große kinetische Stabilität dieser Verbindungen. Die vollständige Zerstörung der Komplexe a und b ist selbst mit naszierendem Wasserstoff nicht möglich; sie gelingt nur bei hohen Temperaturen.

Als geeignetes Reaktionsmedium hat sich eine $(NH_4)_2HPO_4$-Schmelze erwiesen. Die reduzierende NH_3-Atmosphäre über der Reaktionsschmelze verhindert die Bildung von OsO_4 und Br_2. Für $Cs_2[OsBr_6]$ verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

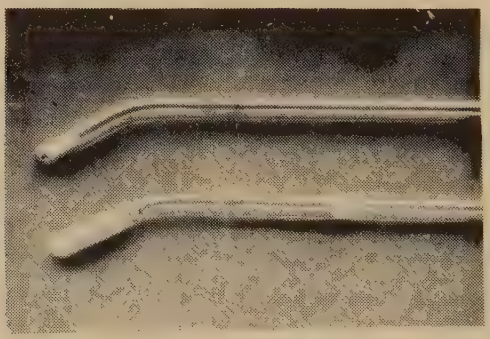
$$6(NH_4)_2HPO_4 + Cs_2[OsBr_6] \longrightarrow 6NH_4Br + 6\,NH_3 + 2CsPO_3 + 4H_2O + OsO_2 + 4HPO_3$$

Auf dieser Reaktion baut sich die neu entwickelte Mikrobestimmung von Bromid in Osmiumkomplexen auf. Das entstehende NH_4Br sublimiert bei 550°C aus der Schmelze. Es kann bequem aufgefangen und bestimmt werden.

3421 Durchführung der Bestimmung

Die Proben werden in speziell angefertigten Mikroreagensgläsern (10 mm Länge, 3 mm innerer Durchmesser) eingewogen und mit der zehnfachen Menge $(NH_4)_2HPO_4$ überschichtet. Die Probegefäße läßt man vorsichtig in einseitig abgeschmolzene Glasröhren (300 mm Länge, 7 mm innerer Durchmesser) gleiten (Abb.17,I). Am abgeschmolzenen Ende ist die Glasröhre gekrümmt. Sie wird etwa 5 cm in einen Ofen hineinragend so eingespannt, daß die die Probe enthaltende

Krümmung nach unten weist und das Mikroreagensglas die Funktion eines Schmelztiegels erhält. Auf diese Weise wird während der Reaktion ein störungsfreies Verdampfen des entstehenden Wassers erreicht. Der Ofen wird langsam (innerhalb von zwei Stunden) auf 600°C geheizt. Zunächst entweichen NH_3 und Wasser. Bei höheren Temperaturen (ab 550°C) beginnt NH_4Br zu sublimieren. Es schlägt sich als kompakter weißer Ring (Abb.17,II) außerhalb des Ofens in dem Glasrohr nieder, während die restliche Schmelze als Rückstand verbleibt.



(I)

(II)

Abb.17 Glasrohr mit Probe (I) vor der Schmelze, (II) nach der Schmelze

Nach dem Abkühlen sprengt man das gekrümmte Rohrteil vorsichtig ab und spült den NH_4Br-Ring in ein Becherglas. Die Bromidbestimmung erfolgt potentiometrisch mit Hilfe einer n/100 $AgNO_3$-Lösung sowie einer Kombination aus Ag- und Hg/Hg_2SO_4-Elektroden-

3422 Fehlerabschätzung

Zur Kontrolle der Analysenergebnisse wurde $Cs_2[OsBr_6]$ hinsichtlich seines Bromidgehaltes untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab.6 angegeben.

%Br theoretisch	%Br gefunden	Abweichung in Absolut%
51,2	50,9	-0,3
	51,1	-0,1
	50,9	-0,3
	51,0	-0,2
	50,8	-0,4
	50,8	-0,3
	51,0	-0,2
	50,8	-0,4
	50,8	-0,4
	50,9	-0,3

Tab.6 Fehlerbestimmung bei der Bromidanalyse

Bei einem durchschnittlichen absoluten Fehler von -0,3% ergibt sich ein relativer Fehler von -0,6%.

Da alle gefundenen Werte unterhalb des theoretischen liegen, empfiehlt es sich, die Analysenergebnisse mit einer Korrektur zu versehen.

35 Untersuchung der isolierten Komplexe

Die bei der Reaktion von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit konz. HBr entstehenden und rein dargestellten Komplexe a und b (Abb.13 und 14) wurden eingehend untersucht. Elementaranalysen führten zu empiri-

schen Formeln. Mit Hilfe von chemischen Umsetzungen und physikalischen Untersuchungsmethoden wird eine Klärung der Struktur angestrebt.

351 Analysenergebnisse

Für den Aufbau der Komplexe kommen die Elemente Cäsium, Osmium, Brom, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in Frage. Ihr prozentualer Anteil an beiden Verbindungen wird sowohl mit bekannten als auch mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Bestimmungsmethoden ermittelt.

3511 Qualitative Analyse

Auf den Nachweis von Cäsium und Osmium kann verzichtet werden. Der Nachweis von Brom gelingt nach Zerstörung der Komplexe mit KOH als AgBr. Beim Behandeln mit KOH in der Wärme wird aus beiden Komplexen Ammoniak freigesetzt, der durch Umschlagen eines Indikatorpapiers und auch am Geruch erkannt wird.

Sauerstoff und Wasserstoff konnten mangels größerer Substanzmengen qualitativ nicht nachgewiesen werden.

3512 Thermowägung

Zur Feststellung des Kristallwassergehaltes wurden beide Komplexe im Vakuum thermisch abgebaut. Abb.18 zeigt die Gewichtsabnahme mit steigender Temperatur.

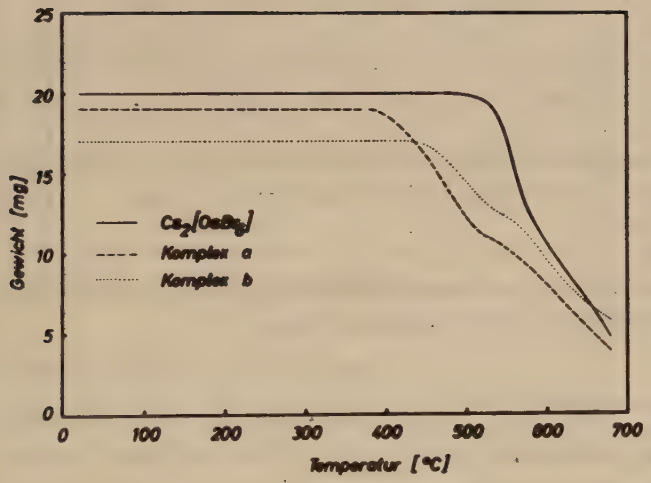


Abb.18 Thermischer Abbau von $Cs_2[OsBr_6]$ und der Komplexe a und b

Die Kurven zeigen keine ausgeprägte Stufenbildung. Die bis etwa 400°C waagerecht verlaufenden Kurvenäste lassen erkennen, daß keine der untersuchten Verbindungen Kristallwasser besitzt. Die hohen Zersetzungstemperaturen beweisen die große thermodynamische Stabilität der Komplexe.

3513 Bromidbestimmung

Die Bromidbestimmung erfolgt gemäß der in Kap.342 beschriebenen Methode. Von jeder Substanz werden je 5 Proben mit $(NH_4)_2HPO_4$ geschmolzen. Das entstandene NH_4Br wird potentiometrisch titriert. Die Ergebnisse sind in Tab.7 zusammengefaßt.

Substanz	Einzelwerte (%)					Mittelwert (%)	Mittelwert korrigiert
Komplex a Cs-Salz	44,0	43,9	44,1	44,0	44,0	44,0	44,3
Komplex b Cs-Salz	46,6	46,5	46,1	46,6	46,6	46,5	46,8
Komplex b Tetrabutyl-amm.-Salz	39,7	39,8	39,6	39,5	39,5	39,6	39,8

Tab.7 Ergebnisse der Bromidbestimmung

Die Mittelwerte werden nach Kap.3422 mit einer Korrektur von 0,6 Rel.% versehen.

3514 Osmiumbestimmung

Von beiden Komplexen wurden je 5 Proben nach der in Kap.341 beschriebenen Methode oxidativ zerstört; die entstehende $H_2\ OsBr_6$ wurde photometrisch bestimmt.

Die beiden Komplexe erweisen sich im Gegensatz zu $Cs_2\ OsBr_6$ als derart stabil, daß die Destillation nicht nach Bildung der ersten CrO_3-Kristallschicht beendet werden kann. Erst nach einer wiederholten Destillation mit erneuertem Oxidationsgemisch ist die Reaktion beendet. Die Analysenergebnisse sind in Tab.8 zusammengefaßt.

Die mit 0,2 Rel.% vorgeschlagene Korrektur (Kap.3414) geht nur in die erste Dezimale des Wertes von Komplex a ein. Die beiden Werte von Komplex b ändern sich nicht.

Substanz	Einzelwerte (%)					Mittelwert (%)	Mittelwert korrigiert
Komplex a Cs-Salz	37,7	37,7	37,9	37,8	37,6	37,8	37,9
Komplex b Cs-Salz	28,6	28,8	28,6	28,6	28,7	28,7	28,7
Komplex b Tetrabutyl-amm.-Salz	23,6	24,2	23,6	23,8	23,7	23,8	23,8

Tab.8 Ergebnisse der Osmiumbestimmung

3515 Radiometrische Cäsiumbestimmung

Die Methode beruht auf dem Vergleich der Impulsraten, die an Proben mit bekanntem und unbekanntem Cäsiumgehalt gemessen werden.

Bezugspunkt für die Berechnung bei Verwendung eines "äußeren Standards" ist eine bestimmte Menge Fällungslösung bekannter Cäsiumkonzentration, wobei eine geeignete spezifische Aktivität an ^{137}Cs gewählt wird.

Wird ein "innerer Standard" bei der Bestimmung verwendet, so wird eine stöchiometrische Cäsiumverbindung mit einer $^{137}Cs^{+}$-Lösung gefällt, deren Cäsiumgehalt nicht bekannt zu sein braucht. Ihre spezifische Aktivität kann ebenfalls beliebig gewählt werden.

Die zu untersuchenden Komplexe werden mit den Lösungen gefällt, die zur Darstellung der Bezugssubstanzen dienen. Aus den Impulsraten der Bezugssubstanzen und ihren bekannten Cs-Mengen, sowie aus den Impulsraten der zu untersuchenden Verbindungen errechnen sich die gesuchten Cäsiummengen.

35151 Verwendung eines äußeren Standards

3,0330g Cs_2CO_3 wurden mit soviel Essigsäure aufgenommen, daß 12,8113g Lösung entstehen. Diese wird ohne Konzentrationsänderung mit $^{137}CsCl$ geimpft. Man fällt damit die Komplexe a und b. Diese liegen nach der ionophoretischen Trennung als Kaliumsalze vor und sind mit KBr verunreinigt (Kap.331). Zur Kontrolle wird außerdem eine reine $[OsBr_6]^{2-}$-Lösung gefällt.

Von den Komplexen a und b sowie der Fällungslösung (Tab.9 Standard 1 und 2) werden Proben eingewogen und deren Impulsraten bestimmt. Aus den Standardlösungen erhält man eine mittlere Impulsrate von 51770 Imp/mg Cs (Tab.9). Aus diesem Wert und den mittleren Impulsraten der Komplexe läßt sich deren Cs-Gehalt berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab.9 angeführt. Aus den für $Cs_2\ OsBr_6$ ermittelten Werten errechnet sich ein Fehler von 0,2%.

Komplex a : 10,6 % Cs

Komplex b : 21,2 % Cs

351552 Verwendung eines inneren Standards

Die als Kaliumsalze vorliegenden Komplexe a und b werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer $^{137}Cs^+$-Lösung gefällt. Als Standardsubstanzen dienen $Cs_2[OsBr_6]$ und $CsClO_4$. Bei den Proben A und B (Tab.1o) handelt es sich um $Cs_2[OsBr_6]$. Dieser Komplex ist schwer löslich und kann nicht umkristallisiert werden. Zur Feststellung von Mitfällungserscheinungen wurde die Cs-Konzentration variiert. Die Proben A_1 und A_2 wurden aus einem Überschuß an Cs-ionen gefällt, während bei den Proben B_1 und B_2 ein Überschuß an

	Stand.1	Stand.2	$Cs_2[OsBr_6]$	$Cs_2[OsBr_6]$	a	a	b	b	Nullrate
Einwaage mg	4,521	10,793	2,535	2,116	2,036	1,643	1,565	1,867	
mg $Cs_{berechnet}$	0,757	1,771							
	39799	92038	37745	31421	11671	9525	17981	20683	[illegible]
	39836	92232	37854	31286	12060	9485	18135	20736	506
	39820	91905	37790	31325	11629	9668	17848	20919	579
	39761	91808	37824	31641	11631	9683	18019	20763	[illegible]
	39662	92086	37846	31587	11514	9526	18000	20763	563
	39615	91765	37798	31253	11740	9709	17897	20720	519
Impulsraten	40195	91592	37591	31986	11632	9606	17800	20678	566
	39536	92371	37333	31241	11538	9519	17552	20780	548
	39841	92190	37849	31278	11776	9667	17917	20867	568
	39661	92037	37854	31624	11728	9701	17808	20759	564
	40250	92401	37756	31867	11691	9628	17900	20840	544
	39869	92034	38084	31536	11539	9596	18027	20751	555
Mittelwert	39834	92036	37777	31503	11734	9617	17907	20771	556
Nettoimpulsrate	39278	91480	37221	30947	11178	9061	17351	20215	
Imp/mg Cs		51770							
mg Cs			0,719	0,598	0,216	0,174	0,355	0,390	
%Cs			28,3	28,1	10,6	10,6	21,3	20,9	

Tab.9 Cäsiumbestimmung bei Verwendung eines äußeren Standards

	A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2	C_3	Nullrate
Einwaage mg	8,330	3,894	10,561	4,949	1,397	3,164	4,692	
mg $Cs_{berechnet}$	2,368	1,107	3,002	1,407	0,799	1,809	2,684	
	26519	12601	33854	16170	9225	20564	30611	206
	26945	12851	33455	16239	9418	21178	30745	190
	27076	13000	33922	16348	9257	21010	30671	191
	27411	12987	34507	16140	9448	20895	30490	196
	27458	12738	34451	16166	9375	20892	30695	183
	26841	13187	24237	16377	9508	20920	30952	200
Impulsraten	26863	12740	24370	16383	9548	21196	31107	153
	27650	12667	34682	16277	9242	21823	30878	216
	27446	12681	34660	16347	9438	20922	30895	151
	27282	12712	34609	16037	9435	20727	30750	175
	26623	12751	34840	16640	9484	20911	31090	184
	27288	12936	34634	16474	9278	20985	31017	167
Mittelwert	27117	12820	34430	16311	9338	20918	30611	184
Nettoimpulsrate	26933	12636	34246	26127	9204	20734	30646	
Impulse/mg Cs	11370	11410	11405	11461	11519	11461	11418	
Mittelwert der Impulse/mg Cs	11437							

Tab.1o Cs-Bestimmung bei Verwendung eines inneren Standards

	a	a	a	b	b	b
Einwaage mg	3,357	4,022	6,255	2,154	7,606	3,937
	4154	5006	7893	5342	18301	9635
	4361	5150	7858	5444	18450	9687
	4371	5026	7849	5460	18186	9621
	4348	5206	7869	5363	18630	9703
	4474	5085	7839	5260	18595	9709
	4203	5144	7916	5332	18920	9687
	4278	5070	7804	5528	18790	9657
	4381	5260	7854	5550	18761	9703
	4399	5053	7812	5389	18402	9715
	4383	5165	7787	5425	18896	9693
	4364	5193	7822	5449	18997	9721
	4362	5150	7864	5426	18749	9685
Mittelwert	4339	5125	7847	5405	18639	9684
Nettoimpulsrate	4155	5941	7663	5221	18455	9500
mg Cs	0,363	0,432	0,670	0,456	1,613	0,830
% Cs	10,8	10,7	10,7	21,4	21,2	21,1

Tab.11 Ergebnisse der Cs-Bestimmung bei Verwendung eines inneren Standards

$[OsBr_6]^{2-}$ vorlag. Die Proben C_1,C_2 und C_3 bestehen aus mehrmals umkristallisiertem $CsClO_4$. (Tab.1o).

Aus den Impulsraten pro mg Cäsium geht hervor, daß die Cs-Konzentration auf die Reinheit des Komplexsalzes keinen Einfluß hat. Beide als Eichsubstanzen verwendeten Salze zeigen gute Übereinstimmung. Der Mittelwert von 11437 Imp/mg Cs (Tab.1o) wird zur Berechnung der Cs-Werte der Komplexe herangezogen, die analog Kap.35151 erfolgt (Tab.11).

Komplex a : 10,7 % Cs

Komplex b : 21,2 % Cs

3516 N,H,O - Analysen

Stickstoff und Wasserstoff wurden mittels der Ultra-Mikro-Schnell-Methode [9o] nach Walisch bestimmt. Bei geringstem Substanzverbrauch (etwa 0,2 bis 0,3 mg) werden die Ergebnisse in einem Arbeitsgang ermittelt. Die Sauerstoffbestimmung erfolgte nach Walisch und Marks [91].

Substanz	% N	% H	% O
Komplex a Cs-Salz	4,6	0,62	-
Komplex b Cs-Salz	2,0	0,25	-

Tab.12 Ergebnisse der N,H,O-Analysen

Diese Analysen wurden im mikro-analytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität des Saarlandes ausgeführt.

352 Aufstellung der empirischen Formeln

In Tab.13 sind alle vorliegenden Analysenergebnisse nebeneinander aufgeführt.

Substanz	%Cs	%Os	%Br	%I	%H	Atomverhältnisse
Komplex a Cs-Salz	10,7	37,9	44,3	4,6	0,62	Cs:Os:Br:N:H = 1:2,48:6,9:4,1:7,7
Komplex b Cs-Salz	21,2	28,7	46,8	2,0	0,25	Cs:Os:Br:N:H = 1,06:1:3,93:0,93:1,67
Komplex b $(C_4H_9)_4N$-Salz		23,8	39,8			Os:Br=1:4,0

Tab.13 Zusammenfassung aller Analysenergebnisse

Aus den Atomverhältnissen erhält man für die beiden Komplexe folgende empirischen Formeln:

Komplex a : $Cs_2Os_5Br_{14}N_8H_{16}$

Komplex b : $CsOsBr_4NH_2$

Die Analyse des leicht fällbaren Tetrabutylammoniumsalzes von Komplex b dient zur Bestätigung des Os/Br-Verhältnisses dieser Verbindung. Molekülformeln ließen sich nicht aufstellen, weil die Formelgewichte der Komplexe unbekannt sind. Kryoskopie und die Dampfdruckosmometrie lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Ersteres Verfahren scheiterte an den zu kleinen und deshalb nicht meßbaren Temperaturdifferenzen zwischen Lösungsmittel und Lösung, letzteres daran, daß sich die Substanzen an den Thermistoren zersetzten und unbrauchbare Werte ergaben.

353 Beitrag zur Strukturaufklärung

Mit Hilfe von chemischen Reaktionen wird die Stabilität des Komplexgerüstes sowie die Substituierbarkeit der Liganden untersucht. Physikalische Methoden tragen zur Klärung der Bindungsverhältnisse und Atomgruppierungen in den Molekülen bei.

3531 Chemische Identifizierungsreaktionen

Die kinetische Stabilität von Komplexverbindungen wird wesentlich durch die Ligandenaustauschgeschwindigkeit beschrieben.

Zwischenprodukte bei Substitutionsreaktionen ermöglichen Rückschlüsse auf die Konstitution der Verbindungen.

35311 Umsetzung der Komplexe mit HBr unter Druck

Die Komplexe a und b können unter Normaldruck selbst durch 6-wöchiges Kochen mit HBr nicht in Hexabromoosmat(IV) übergeführt werden (Kap.322). Erst bei erhöhter Temperatur und unter Druck findet ein Umsatz statt.

Die Lösungen der beiden Komplexsalze wurden auf mehrere Glasampullen verteilt und eingeschlossen auf eine Temperatur von 175°C erhitzt. In gewissen Zeitabständen wurden die Proberöhrchen geöffnet und die Lösungen zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden in Wasser aufgenommen, auf einen Papierstreifen aufgetragen und ionophoretisch untersucht. Die Trennzeit betrug bei 3000 V Spannung etwa 30 Minuten.

Die Ionopherogramme (Abb.19) vermitteln ein Bild vom zeitlichen

Ablauf der Reaktion des gelben Komplexes a mit HBr.

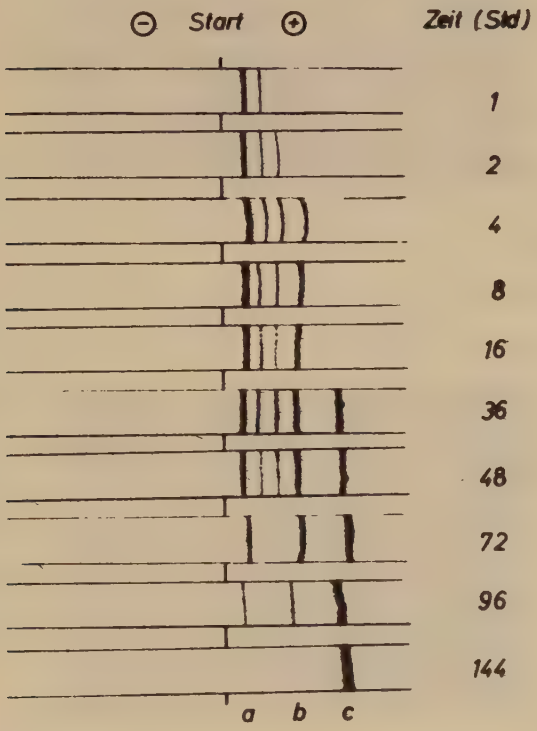


Abb.19 Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Komplex a mit HBr unter Druck

Nach zweistündigem Reaktionsverlauf zeigen schmale Zonen das Vorliegen von zwei unbekannten Komplexen an. Daneben hat sich bereits $[OsBr_6]^{2-}$ gebildet, welches jedoch von den vorhandenen Cs-Ionen abgefangen und als schwer lösliches Komplexsalz ausgefällt wird.

Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden erscheint der rote Komplex b. Die zwischen a und b liegenden unbekannten Komplexe bilden mit diesen eine Reihe äquidistanter Zonen.

Die Identität der Zonen von b und $[OsBr_6]^{2-}$ wurde in einem unabhängigen Experiment mit Hilfe der Originalsubstanzen ionophoretisch nachgewiesen.

Nach 96 Stunden sind a und b nur noch schwach zu erkennen. Die beiden unbekannten Komplexionen sind zu diesem Zeitpunkt nicht mehr im Reaktionsgemisch vorhanden.

Während des gesamten Reaktionsverlaufes ist auf den Pherogrammen zwischen Komplex b und $[OsBr_6]^{2-}$ keine weitere Zone erschienen. Dementsprechend werden auch bei der Umsetzung von b mit HBr unter denselben Bedingungen keine neuen Komplexe beobachtet; es bildet sich sofort $[OsBr_6]^{2-}$.

Offenbar geht Komplex a über zwei unbekannte Zwischenstufen und den roten Komplex b in Hexabromoosmat(IV) über. Die Umsetzung des roten Komplexes b dagegen verläuft auf direktem Weg zu Hexabromoosmat(IV).

35312 Substitutionsreaktionen

Die Komplexe a und b wurden mit HCl in der Siedehitze umgesetzt. Rasche Farbänderungen nach etwa 2 Minuten deuten auf einen Ligandenaustausch hin. Während der gelbe Farbton von Komplex a sich aufhellt, schlägt die Farbe der roten Lösung von Komplex b nach gelb um. Den Lösungen werden Proben entnommen. Diese werden ionophoretisch untersucht. Dabei zeigt sich, daß aus den Ausgangsprodukten zwei neue Komplexionen entstanden sind, die größere Ionenbeweglichkeiten

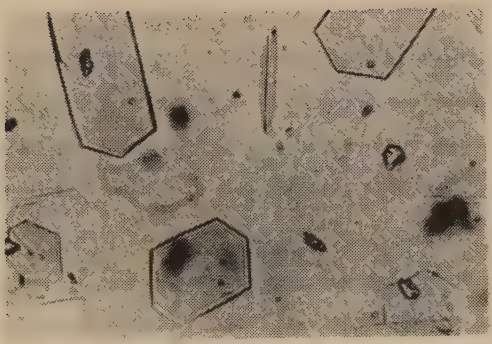


Abb.20 Cl-Derivat von Komplex a in 540-facher Vergrößerung

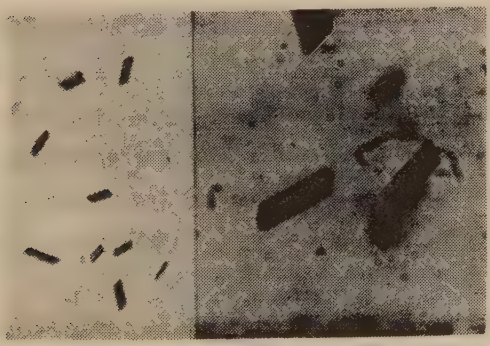


Abb.21 Cl-Derivat von Komplex b in 125- und 540-facher Vergrößerung

Substanz	%Os
Cl-Derivat von a	51,2
Cl-Derivat von b	31,0

Tab.14 Os-Analysen der durch Umsetzung von a und b mit HCl entstandenen Komplexe

als die Ausgangsverbindungen besitzen. Die gefällten Cs-Salze der neuen Verbindungen zeigen Abb.20 und Abb.21, ihre Analyse Tab.14. Diese Reaktion ist vollkommen reversibel. Aus den Cl-Derivaten lassen sich durch Umsetzung mit HBr die Ausgangskomplexe a und b wieder herstellen.

Die Bildung von Zwischenprodukten wird bei einer tieferen Reaktionstemperatur (50°C) verfolgt. Die Reaktionszeit ist unter diesen Bedingungen erheblich höher. Auf den Ionopherogrammen von Probesubstanzen erscheint zwischen Ausgangs- und Endprodukten eine Reihe von kontinuierlich ineinander übergehender Zonen, deren genaue Zahl nicht angegeben werden kann.

Um die Vollständigkeit der Substitution zu beweisen wird der Doppelkomplex $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ statt mit HBr unter denselben Bedingungen (Kap.322) mit HCl umgesetzt. Nach 30 Stunden Reaktionszeit kann man im Reaktionsgemisch Komplexe beobachten, die farblich und ionophoretisch dieselben Eigenschaften besitzen, wie die Verbindungen, die durch Ligandenaustauschreaktionen der Komplexe a und b mit HCl gewonnen wurden (Abb.22 und 23).

Im Doppelkomplex erfolgt die Substitution der Ammingruppen durch Cl. Die entstandenen Zwischenprodukte können demnach außer N-haltigen Gruppen nur Cl-Liganden besitzen. Wenn bei der Substitution der Bromid- durch Chloridliganden in den Komplexionen a und b Verbindungen entstehen, die sich durch dieselben Wanderungsgeschwindigkeiten und dieselben Farben auszeichnen wie die Zwischenprodukte der Reaktion von $[Os(NH_3)_6]^{3+}$ mit HCl, so können sie keine Bromidliganden mehr besitzen. Der Ligandenaustausch der Komplexe a und b durch Umsetzung mit HCl muß demnach als vollständig angesehen werden.

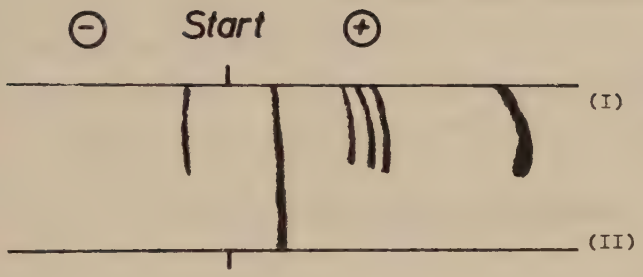


Abb.22 Cl-Derivat von Komplex a
(I) entstanden aus $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ und HCl
(II) entstanden aus Komplex a und HCl

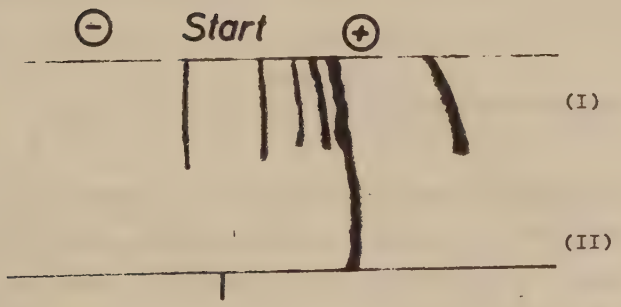


Abb.23 Cl-Derivat von Komplex b
(I) entstanden aus $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ und HCl
(II) entstanden aus Komplex b und HCl

3532 Physikalische Untersuchungen

Die physikalischen Verfahren geben Aufschluß über Bindungsverhältnisse, Ligandenarten sowie die Stellung der Wasserstoffatome im Komplexion. Bruchstücke gespaltener Moleküle vermitteln einen Einblick in die Struktur der untersuchten Substanzen.

35321 Massenspektrometrische Untersuchungen

Massenspektren der Komplexe wurden bei Temperaturen von 38°C bis 500°C in Temperaturintervallen von 50°C aufgenommen. Die Spektren beider Verbindungen zeigen abgesehen von einer unterschiedlichen Häufigkeit, bei Temperaturen von 300 bis 500°C völlige Übereinstimmung. Neben den Bruchstücken $CsBr^+$, $OsBr^+$, $OsBrN^+$, $OsBr_2^+$ und $OsBr_3^+$ erscheinen im Bereich kleiner Massenzahlen Spitzen von N^+, N_2^+, Br^+, BrH^+ und Cs^+. Die verschiedenen Os-Isotope sind nicht festzustellen.

35322 Kernresonanz-Untersuchungen

Die Protonenresonanzspektren der beiden Komplexen wurden bei 60 MHz aufgenommen. Gemessen wurden gesättigte DBr-Lösungen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die Versuchtemperatur betrug +10°C.

In beiden Fällen erscheint bei $\tau = 0{,}68$ ein von den Restprotonen des DBr herrührendes Signal. Darüberhinaus zeigt im Spektrum der gelben Verbindung a (Abb.24) ein sehr schwaches Signal bei $\tau = 3{,}60$ die Gegenwart von Wasserstoffatomen im Komplexion an. Die verbrei-

terte Form des Signals wird auf die Wechselwirkung verschiedener Protonen zurückgeführt.

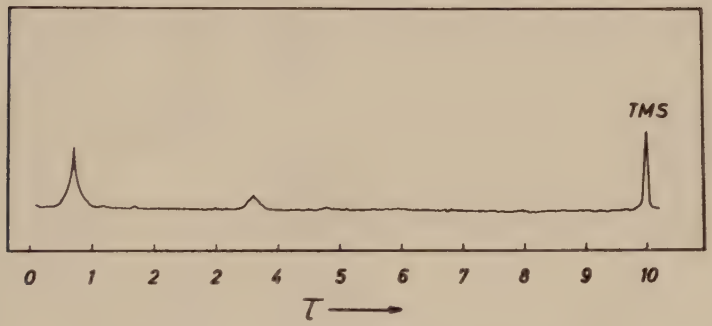


Abb.24 Protonenresonanzspektrum der Komplexverbindung a

Im Spektrum des roten Komplexes b ließ sich kein Signal nachweisen.

35323 Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich

Die Absorptionsspektren der beiden Komplexe wurden in wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration aufgenommen (Abb.25).

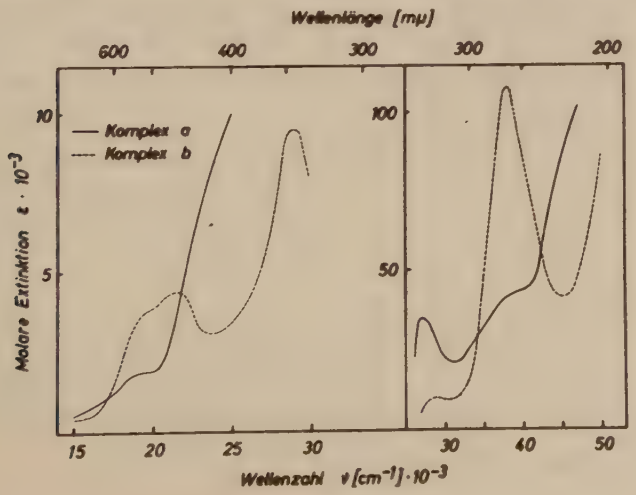


Abb.25 Absorptionsspektren der Komplexe a und b

Die Absorptionsmaxima sind in Tab.15 zusammengefaßt.

Substanz	Wellenzahl cm^{-1}	Wellenlänge mu	Molare Extinktion
Komplex a	(19,4)	(515)	(1980)
	27,3	366	35000
	(39,2)	(255)	(43500)
Komplex b	(20,0)	(500)	(3900)
	21,3	469	4700
	38,9	346	9510
	38,9	260	108000

Tab.15 Absorptionsmaxima der Komplexe a und b

Beide Komplexe besitzen den bei Übergangsmetallkomplexen häufig beobachteten Kurvenverlauf. Zahl und Lage der Maxima erweisen sich bei einem Vergleich als unterschiedlich.

35324 IR-Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} erfaßt. Sämtliche Aufnahmen wurden mit KBr-Preßlingen gemacht. Zum Vergleich wurden Cl-Derivate der beiden Komplexe ebenfalls gemessen (Abb.26, 27, 28 und 29).

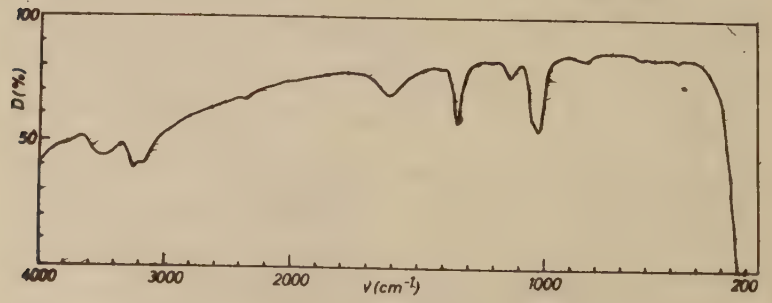


Abb.26 IR-Spektrum von Komplex a

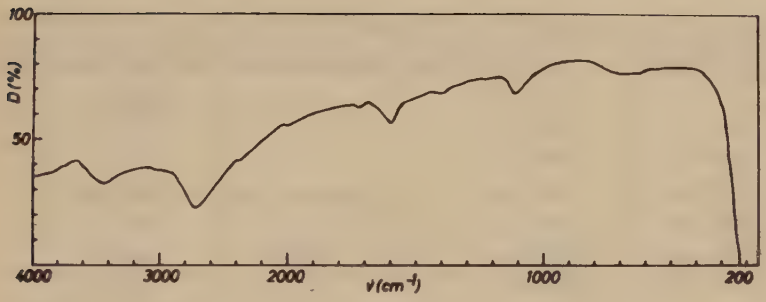


Abb.27 IR-Spektrum von Komplex b

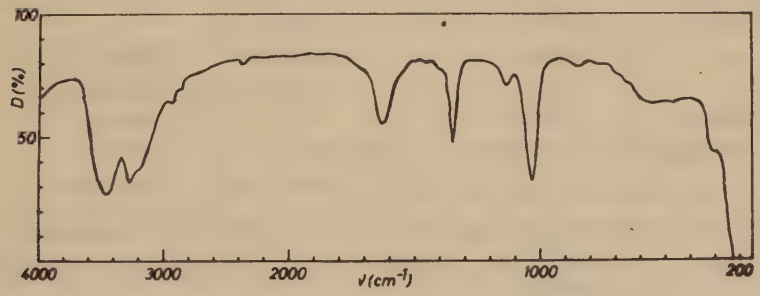


Abb.28 IR-Spektrum des Cl-Derivats von Komplex a

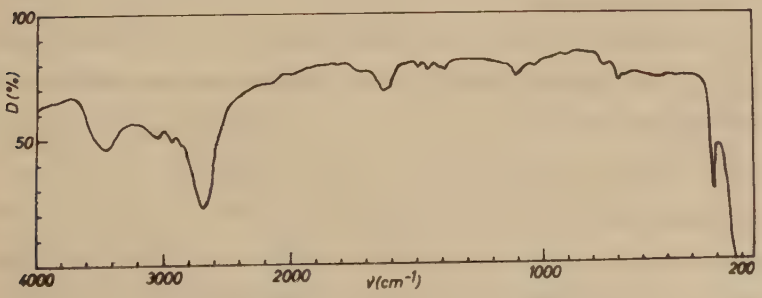


Abb.29 IR-Spektrum des Cl-Derivats von Komplex b

Einen Überblick über alle Absorptionsmaxima vermittelt Tab.16

Komplex a	Cl-Derivat von a	Komplex b	Cl-Derivat von b
-	315 st	-	315 st
475 s	475 s	-	700 m
835 m	840 m	-	750 m
1025 sst	1035 sst	-	910 s
1132 st	1137 st	-	1030 s
1345 sst	1359 sst	1115 m	1105 m
-	1405 s	-	1138 m
-	1460 s	-	1455 m
-	1495 s	-	1495 m
1610 sst	1625 sst	1600 m	1630 s
2370 s	2370 s	1730 s	-
-	2870 s	2700 sst	2680 sst
-	2930 s	-	2860 s
3250 m	3270 s	-	2950 m
3500 sst	3450 sst	-	3030 m
		3440 sst	3440 sst

Tab.16 Vergleich der IR-Spektren der Komplexe a und b sowie deren Cl-Derivate

(sst = sehr starke, st = starke, m = mittelstarke, s = schwache Absorption)

Versuche die Komplexe mit D_2O bzw. DBr zu deuterieren schlugen fehl. Verschiebungen von NH-Schwingungen konnten deshalb nicht beobachtet werden.

4 Diskussion

Im folgenden werden die experimentell ermittelten Ergebnisse entsprechend den verschiedenen Aufgabenbereichen dieser Arbeit kritisch betrachtet.

41 Ionophoretische Methoden

Grundsätzlich ist es empfehlenswert, Reaktionsprodukte in dem Medium ionophoretisch zu trennen, in dem sie entstanden sind. Deshalb war der Bau einer Ionophoresekammer notwendig, die das Arbeiten in fl. Ammoniak gestattet. Dadurch werden Solvolysereaktionen mit anderen Lösungsmitteln und damit verbundene Konkurrenzreaktionen ausgeschaltet.

Im Vergleich zur Ionophorese in wäßrigen Lösungsmitteln sind apparative Gestaltung und Durchführung der Trennungen auf Grund der einzuhaltenden tiefen Temperaturen schwieriger als in wäßrigen Medien. Besondere Anforderungen werden an das Material der Kühlwege gestellt, die die Glasplatten miteinander verbinden. Von den erprobten Materialien erwies sich Silikonkautschukschlauch als am geeignetsten. Er verliert erst bei $-50^{\circ}C$ seine Elastizität. Dies ist gleichzeitig die tiefst mögliche Trenntemperatur. Sie kann nicht unterschritten werden, weil die Vorbereitungen zur Trennung nur solange durchführbar sind, als die beiden Kühlplatten sich bewegen lassen. Aus diesem Grund ist man gezwungen näher am Siedepunkt des Lösungsmittels zu arbeiten als bei ionophoretischen Trennungen in wäßrigen Medien. Die Folge davon ist ein stärkeres Verdampfen des Lösungsmittels. Unter den gewählten Trennbedingungen besitzt Ammoniak eine geringere Viskosität. Somit fallen Diffusions-

erscheinungen stärker ins Gewicht.

Besonderes Interesse verdient die Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeiten von $[OsBr_6]^{2-}$ und $[OsCl_6]^{2-}$ in fl. Ammoniak gegenüber wäßrigen Systemen. Diese Phänomen kann seine Ursache in einer unterschiedlichen Sovatisierung der Komplexionen haben. Andererseits ist eine unvollständige Dissoziation der in fl. Ammoniak als Säuren anzusehenden Verbindungen $(NH_4)_2[OsBr_6]$ und $(NH_4)_2[OsCl_6]$ zu diskutieren. Die meßbare Nettobeweglichkeit u_n eines Ions der Beweglichkeit u hängt nämlich nach folgender Beziehung vom Dissoziationsgrad α ab:

$$u_n = n \cdot \alpha$$

Dissoziieren von dem Hexachlorokomplex die Ammoniumionen in wesentlich geringerem Umfang ab als vom Hexabromokomplex, so wird die Umkehr der Ionenbeweglichkeiten verständlich.

Die Verbesserungen an der Apparatur zur kontinuierlichen Durchflußionophorese waren auf Grund des zu bewältigenden Trennproblems unumgänglich.

Die verbesserten Kühlungsbedingungen erhöhen die Beständigkeit empfindlicher Trenngemische. Diese werden während des gesamten Prozesses, mit Ausnahme des Aufenthaltes in den Abflußschläuchen von der Kühlung erfaßt. Dadurch können auch kinetisch weniger stabile Reaktionsgemische ionophoretisch getrennt werden. Die in früheren Modellen der Trennapparatur verwendeten Diaphragmahülsen waren bei höheren Stromleistungen, bedingt durch die in den Elektrolytlösungen gelöste Luft, ständig Ausgangspunkte von Gasentwicklungen. Diese führten zu Inhomogenitäten des elektrischen Feldes und nach absehbarer Zeit zum Abbruch der Trennungen. Durch Anwendung eines Diaphragmenspaltes, der von der Kühlflüssigkeit erfaßt wird, ist die

Blasenbildung vollständig ausgeschaltet. Trotzdem empfiehlt es sich, die Elektrolytlösungen aus abgekochtem, entgastem Wasser herzustellen. Eine wesentliche Vereinfachung der Apparatur ergab sich durch den Austausch der mechanischen Schlauchpumpen sowie der nach dem Prinzip kommunizierender Röhren arbeitenden Pumpbalken gegen ausgewählte, gleichmäßig tropfende Kapillaren. Diese haben die Eigenschaft bei konstantem hydrostatischen Druck die Langzeitkonstanz der Durchflußgeschwindigkeit in der Trennfläche zu gewährleisten. Störungen durch das rhythmische Absenken der Pumpleisten und damit verbundene Rückstoßströmungen werden vermieden.

Die Zulaufgeschwindigkeit des Grundelektrolyten wird durch den leicht einstellbaren Höhenunterschied zwischen Niveauleiste und Elektrolytniveau reguliert. Letzteres wird durch die Mariottesche Flasche auf gleichbleibender Höhe gehalten.

Der Elektrolytabfluß erfolgt über Polyäthylenschläuche, die in Kerben eingeklebt sind. Da diese Kerben in sehr geringem Abstand in die Abflußseite der Oberplatte eingeschliffen sind, wird die Anzahl der Auffangmöglichkeiten und damit der Reinheitsgrad der getrennten Substanzen erhöht.

42 Chemische Umsetzungen.

Ionopherogramme von Gemischtligandkomplexen zeichnen sich durch äquidistante Zonenabstände aus. Bei der vollständigen Substitution der Ammingruppen im $[Os(NH_3)_6]^{3+}$-Ion durch Bromid sind 7 Komponenten zu erwarten und zwar je drei kationische und anionische sowie eine neutrale. Im Verlauf der Umsetzung von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr lassen sich jedoch etwa 20 verschiedene Komplexionen unterschied-

licher Stabilität ionophoretisch nachweisen. Bei Alterung der Reaktionsgemische entstehen ca. 10 weitere Teilchen.

Der zeitliche Ablauf der Reaktion ist durch die Bildung und den Abbau der verschiedenen Komponenten charakterisiert. Mit fortschreitender Substitution nimmt die Zahl der anionischen Komplexe zu. Ob sämtliche Glieder der Gemischtligandkomplexreihe $[Os(NH_3)_nBr_{6-n}]^{3-n}$ (n = 0 bis 6) gebildet werden, kann wegen der komplizierten Zusammensetzung der untersuchten Lösungen erst nach der quantitativen Erfassung mehrerer Zwischenprodukte dieser Reaktion entschieden werden.

Auffallend sind die besonders in gealterten Lösungen auftretenden sehr intensiv gefärbten kationischen Teilchen mit sehr geringem Diffusionsbestreben. Amminreiche Osmium-bromoammin-Komplexe sollten im sichtbaren Bereich keine Absorptionsbande aufweisen. Die tiefe Farbe dieser Teilchen weist auf Aggregationen hin. Entsprechende Farbverschiebungen beobachtet man bekanntlich auch bei der Bildung von Isopolysäuren.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, daß die Reaktion nicht durch sukzessiven Ligandenaustausch voranschreitet. Vielmehr deuten Wanderungswege, Diffusionserscheinungen und Farbe mancher Komplexionen auf Teilchen großer Masse hin, wie sie Mehrkernkomplexe besitzen.

43 Photometrische Osmiumbestimmung

Gegenüber den bekannten photometrischen Verfahren besitzt die ausgearbeitete Bestimmungsmethoden den Vorteil, daß Osmium in den zu analysierenden Verbindungen nicht in einer bestimmten Oxidationsstufe vorliegen muß.

Die Oxidation kann auf Grund der kinetischen Stabilität mancher Osmiumverbindungen, wie z.B. der isolierten Komplexe a und b nur mit sehr starken Oxidationsmitteln vorgenommen werden. Als sehr geeignet erwies sie eine saure CrO_3-Lösung.

Das aus OsO_4 und HBr entstehende Komplexion $[OsBr_6]^{2-}$ ist äußerst stabil. Verdünnte, HBr-saure Lösungen genügen selbst nach größeren Zeitabständen noch dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Gegenüber gravimetrischen Verfahren zeichnet sich diese Methode durch eine bedeutend größere Empfindlichkeit aus. 10^{-2} mg Os/ml Lösung können noch bei einem Fehler von 0,2 Rel.% bestimmt werden.

Die Os-Bestimmung kann aus beliebigen Reaktionsgemischen vorgenommen werden. Rutheniumverbindungen bilden unter den Versuchsbedingungen kein flüchtiges und damit störendes RuO_4. Alle übrigen Fremdmetallionen beeinflussen die Bestimmung nicht.

Zeitbedarf und apparativer Aufwand sind gering.

44 Untersuchung der isolierten Komplexe

Die Elementaranalyse der beiden Komponenten a und b liefert die empirischen Formeln:

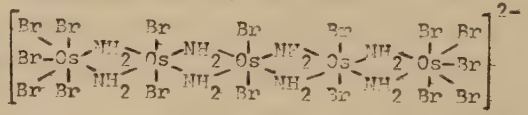
$$a : Cs_2Os_5Br_{14}N_8H_{16} \quad \text{und} \quad b : CsOsBr_4NH_2$$

Molekülformeln konnten auf Grund fehlgeschlagener Molekulargewichtsbestimmungen nicht experimentell ermittelt werden. Die Tatsache, daß bei der Kryoskopie trotz Verwendung gesättigter Lösungen keine Temperaturdifferenzen zu messen waren, deutet auf hohe Molekulargewichte hin.

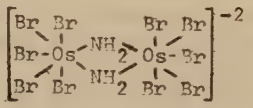
Aus den empirischen Formeln geht hervor, daß Osmium in beiden

Verbindungen in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Die Bestätigung dafür ist die quantitative Überführung beider Komplexe in Hexabromoosmat(IV) durch Umsetzung mit HBr bei 175°C. Osmiumkomplexe dieser Oxidationsstufe besitzen ausnahmslos die Koordinationszahl 6. Verdoppelt man die empirische Formel von b und berücksichtigt die Tatsache, daß Amidogruppen nur sehr selten als einzähnige Liganden in Komplexe eingebaut werden, so erhält man folgende Strukturformeln:

Komplex a :



Komplex b :



In Tab.15 werden die prozentualen Zusammensetzungen der postulierten Komplexe mit den Analysenwerten von a und b verglichen.

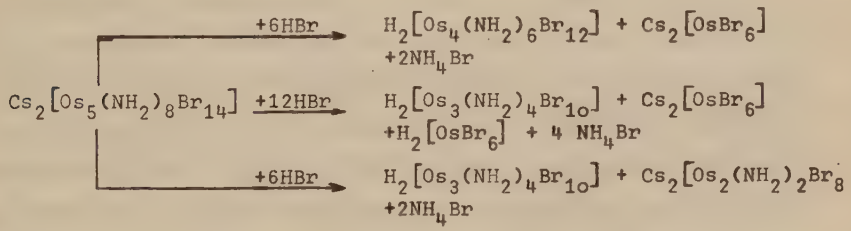
Substanz	%Cs	%Os	%Br	%N	%H
$Cs_2[Os_5(NH_2)_8Br_{14}]$	10,8	38,6	45,4	4,54	0,65
Komplex a	10,7	37,9	44,3	4,6	0,62
$Cs_2[Os_2(NH_2)_2Br_8]$	20,1	28,8	48,5	2,1	0,32
Komplex b	21,2	28,7	46,8	2,0	0,25

Tab.15 Vergleichende Übersicht gefundener und berechneter Zusammensetzungen

Die Analysenergebnisse des gelben Komplexes a stimmen im wesentlichen mit den theoretischen Werten überein. Zu den Ergebnissen des

roten Komplexes b ist zu bemerken, daß dessen Reindarstellung sehr schwierig ist. Seine Fällung gelingt nur mit einem Überschuß an Cs^+-Ionen. Hierin dürfte die Ursache der abweichenden Brom- und Cäsiumwerte zu suchen sein. Zur exakten Bestimmung des für die Struktur wichtigen Os/Br-Verhältnisses wurde das Komplexion deshalb als schwer lösliches Tetrabutylammonium-Salz gefällt.

Einen wesentlichen Beitrag zur Erhärtung der angenommenen Strukturformeln lieferten die mit a und b durchgeführten chemischen Umsetzungen. Bei der Druckreaktion des gelben Komplexes a mit HBr entstehen neben $[OsBr_6]^{2-}$ und Komplex a zwei neue Komplexionen. Auf den Ionopherogrammen erscheinen sie in äquidistanten Abständen zwischen a und b. An Hand des folgenden Reaktionsschemas kann man sich die Verbindungen als die drei- und vierkernigen Komponenten der Komplexreihe $[Os_n(NH_2)_{2n-2}Br_{2n+4}]^{2-}$ mit (n = 2...5) denken.



Außerordentlich leicht verläuft die Substitution der Bromid- durch Chloridliganden. Daß der Ligandenaustausch vollständig ist, wird sowohl aus den Analysenergebnissen deutlich, als auch aus den ionophoretischen und farblichen Eigenschaften von Komplexen, die bei der Reaktion von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HCl entstanden sind. Die Reaktionen beweisen gleichzeitig, daß eine Substitution der die

Zentralatome verbindenden Amidogruppen unter diesen Bedingungen nicht erfolgt.

Die physikalischen Untersuchungen lieferten weniger überzeugende Beiträge zur Strukturklärung.

Die Massenspektren zeigten lediglich die Bruchstücke $OsBr^+$, $OsBrN^+$, $OsBr_2^+$ und $OsBr_3^+$. Für die verwandte Struktur der beiden Komplexe spricht allerdings die vollständige Identität entsprechender Spektren zwischen 300°C und 500°C.

Protonen am Stickstoff werden durch ein Signal im NMR-Spektrum des gelben Komplexes a angezeigt. Da dieses in gesättigter DBr-Lösung unverändert erhalten bleibt, ist der Austausch von H gegen D auszuschließen. Das Ausbleiben dieses Signals im Spektrum des Komplexes b kann auf den bedeutend geringeren Protonengehalt dieser Verbindung zurückgeführt werden.

Die vollständige Deutung der IR-Aufnahmen ist nicht möglich. Dazu fehlen vergleichbare Spektren verwandter Verbindungen. Die Banden bei 3200 cm^{-1} dürften jedoch den NH-Valenzschwingungen zuzuordnen sein. Deuterierungsversuche, die die Position der verschiedenen NH-Schwingungen geklärt hätten, schlugen fehl, obwohl die Komplexe mehrere Tage mit DBr auf 125°C erhitzt wurden. Die Banden bei 315 cm^{-1} in den Spektren der Cl-Derivate können als Os-Cl-Valenzschwingungen angesehen werden.

Räumlich kann man sich die Komplexionen aus Oktaedern aufgebaut denken, deren Mittelpunkt die Zentralatome bilden, während die Liganden die Eckpositionen einnehmen. Die Oktaeder sind durch zwei gemeinsame Amidogruppen über eine Kante verbrückt (Abb.30 und 31).

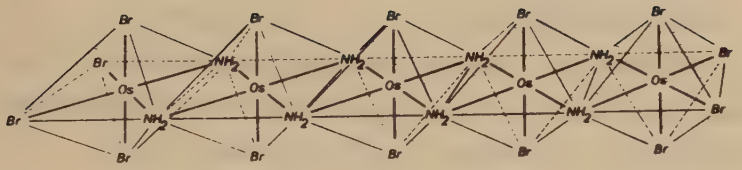


Abb.30 Komplexion a

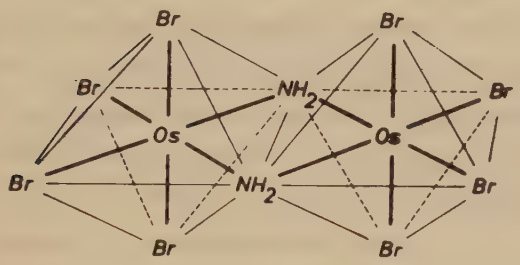


Abb.31 Komplexion b

Aussagen über die Bindungsverhältnisse können erst nach Auswertung geplanter magnetischer Messungen sowie von Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen gemacht werden. Dasselbe gilt für den Bildungsmechanismus. Dieser wird erst nach der Isolierung und Untersuchung einer Anzahl von Zwischenprodukten der Reaktion von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr formuliert werden können.

5 Zusammenfassung

Ionophoretische Untersuchungen in fl. Ammoniak, die mit Hilfe einer speziell entwickelten Trennkammer durchgeführt wurden, zeigen, daß bei Behandlung von Hexabromoosmat(IV) mit fl. Ammoniak keine Bromoammin-Komplexe darstellbar sind.

Bei der Umsetzung von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit siedender, konzentrierter HBr lassen sich durch Hochspannungspapierionophorese qualitativ etwa 20 anionische und kationische Komplexionen nachweisen. Diese Zahl erhöht sich um weitere 10, wenn die Reaktionsprodukte Alterungsprozessen in wäßriger Lösung unterworfen werden. Ob durch sukzessive Substitution der Ammingruppen alle Glieder der Gemischtligandkomplexreihe $[Os(NH_3)_nBr_{6-n}]^{3-n}$ (n = 0 bis 6) gebildet werden, konnte wegen der Kompliziertheit des Systems nicht geklärt werden.

Zwei nach mehrtägiger Reaktionszeit neben $OsBr_6^{2-}$ vorliegende, außerordentlich stabile, anionische Komplexionen kleiner Ionenbeweglichkeit wurden mit Hilfe einer neu entwickelten Durchflußionophoreseapparatur in präparativen Mengen isoliert.

Zur Durchführung der quantitativen Elementaranalyse dieser kinetisch sehr stabilen Verbindungen wurden neue Mikrobestimmungsmethoden für Osmium und Bromid entwickelt.

Durchgeführte chemische und physikalische Untersuchungen scheinen die Vermutung der Mehrkernkomplexbildung bei der Reaktion von $[Os(NH_3)_6][OsBr_6]$ mit HBr zu bestätigen. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den isolierten Komplexionen um die zwei- und fünfkernigen Glieder der Komplexreihe $[Os_n(NH_2)_{2n-2}Br_{2n+4}]^{2-}$ (n = 2 bis 5).

Gelingt es, die Struktur der dargestellten Komplexe vollständig sicher zu stellen, so wird es Aufgabe kommender Untersuchungen sein, den gesamten Reaktionsablauf durch Isolierung weiterer Zwischenprodukte zu klären.

6 Literaturverzeichnis

1 Blasius E. und W.Preetz
Z. Anorg. Allgem. Chem. 335 (1965) 16

2 Preetz W.
Z. Anorg. Allgem. Chem. 348 (1966) 151

3 Shlenskaya V.I. und A.A.Biryukow
Chem. Abstrs. 59 13289h (1963)

4 Wehner P. und J.C. Hindmann
J. Phys. Chem. 56 10 (1952)

5 Carrington A. und C.K. Jorgensen
Mol. Phys. 4 395 (1961)

6 Gleu K. und W. Breuel
Z. Anorg. Allgem. Chem. 237, 197, 335 (1938)

7 Osborne Z.A. und G. Wilkinson
Chem. Comm. 1965, 17

8 Palmaer W.
Z. Anorg. Allgem. Chem. 10, 320 (1960)

9 Palmer J.W. und F. Basolo
J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 279 (1960)

10 Watt G.W. und L.Vaska
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 308 (1958)

11 Lever F.M. und A.R. Powell
Chem. Soc. Spec. Publ. No. 13,135 (1959)

12 Griffith W.P. und G. Wilkinson
J. Chem. Soc. 1958, 3993

13 Buschbeck C. und H. Hartmann
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 11,120 (1957)

14 Morgan G.T. und F.H. Burstall
J. Chem. Soc. 1963, 43

15 Dwyer F.P. und J.W. Hogarth
J. Proc. Roy. Soc. N.S.Wales 85, 113 (1951)

16 Dwyer F.P. und J.W. Hogarth
J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 84, 117 (1950)

17 Watt G.W. und L. Vaska
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 304 (1950)

18 Brizard L.
Ann. Chem. Phys. 21, 375, (1900)

19 Osborne F.A. und G. Wilkinson
Chem. Comm. 1966, 461

20 Jorgensen S.M.
J. Prakt. Chem. 44, 48 (1891)

21 Jorgensen S.M.
Z. Anorg. Allgem. Chem. 34, 85 (1903)

22 Juza R. und W. Biltz
Z. Anorg. Allgem. Chem. 225, 380 (1935)

23 Johnson S.A. und F. Basolo
Inorg. Chem. 1, 925 (1962)

24 Birk A.J.
Festschrift zum 50-jährigen Bestehen der Platinschmelze
G. Siebert m.b.H. Hanau 1937

25 Tschugaew L.
Bull. Soc. Chim. France 25, 236 1916

26 Lebedinskii W.W.
Izvest. Inst. po Izuch. Plating. Drugigh. Blagorod
nykh. metallov 12, 67, 77, (1935)

27 Lamb A.B. und A.T. Fairhall
J. Amer. Chem. Soc. 45, 378 (1923)

28 Werner A. und O. de Vries
Ann. 86, 115 (1909)

29 Brauer C.
Handbook of preparativ Inorg. Chem. Academic Press
New York 1965 S. 1597

30 Howe J.L.
J. Amer. Chem. Soc. 23, 799 (1901)

31 Pshenitsyn N.K.
Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl. 6, 312 (1961)

32 Mellor D.P.
J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 77, 145 (1943)

33 Mathieson A.M., D.P. Mellor und N.C. Stephenson
Acta Cryst. 5, 185 (1959)

34 Jörgensen C.K.
Mol. Phys. 2, 309 (1959)

35 Jörgensen C.K. und L.E. Orgel
Mol. Phys. 4, 215 (1961)

36 Hewkin D. und W.P. Griffith
J. Chem. Soc. A. 1966, 472

37 Woodhead J.L. und J.M. Fletscher
U.K.A.E.A. , A.E.R.E. R-4123

38 Gutbier K. und C.Trennker
Z. Anorg. Allgem. Chem. 45, 166 (1905)

39 Wehner P. und J.C. Hindman
J. Phys. Chem. 56, 10 1952

40 Fletcher J.M.
J. Chem. Soc. 1961, 2000

41 Dwyer und S.M. Hogarth
J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 84, 194 (1950)

42 Miano R.R. und C.S. Garner
Inorg. Chem. 4, 337 (1965)

43 Krauss F. und D. Wilken
Z. Anorg. Allgem. Chem. 137, 349

44 Joly A.
Compt. Rend. (1892) 115, 1299

45 Morgan G.T., Burstall G.H.
J. Chem. Soc. 1936, 41

46 Gleu K. und W. Breuel
Z. Anorg. Allgem. Chem. (1938) 237, 350

47 Fletcher J.M. , B.F. Greenfield und J.L. Woodhead
J. Chem. Soc. 1961, 2000

48 Watt G.W. und W. Potrafke
J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 248 (1961)

49 Watt G.W. und W.C. Mc Mordie
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2013 (1965)

50 Griffith S.W.
The Chemistry of the rarer platinum metals
Interscience London S

51 Watt G.W. und L. Vaska
J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 246, (1958)

52 Belova V.J. und Y.K. Syrkin
Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl. 3,33 (1958)

53 Watt G.W. und L. Vaska
J. Inorg. Nucl. Chem. 7,66 (1958)

54 Lecoq de Boisbaudran
Compt. Rend. 96,1336, 1406, 1551 (1831)

55 Delepine M.
Ann. Chim. (Paris) (1959) 1115, 1131

56 Jörgensen C.K.
Acta Chem. Scand. 13,196 (1959)

57 Delepine M.
Compt. Rend. 148, 557 (1909)

58 Orgel L.E.
Nature 187, 304 (1960)

59 Delepine M.
Compt. Rend. (2633) (1960)

60 Poulenc P.
Ann. Chim. 4, 11 567 (1935)

61 Kristjansen A.M. und M. Lederer
J. Less Comm. Meatals 1, 245 (1959)

62 Delepine M. und M. Tard
Ann. Chim. (Paris) 4 (11) 292 (1935)

63 Patterson F.K. und R.Ward
Inorg. Chem. 5, 1312 (1966)

64 Rallo F.J.
J. Chromatog. 8, 132 (1963)

65 Watt G.W. und L. Vaska
J. Inorg. Nucl. Chem. 6,246 (1958)

66 Hoffmann J. , J.E. Schweizer und D.E. Beamish
Anal. Chem. 25, 1091 (1953)

67 Musil und R. Pietsch
Z. Anal. Chem. 137, 321 (1952)

68 Paal C. und C. Amberger
Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1382 (1907)

69 Wilson R.E. und L.J. Baye
Talanta 1, 331 (1958)

70 Spacu P. und C. Gheorighiu
Z. Anal. Chem. 174, 340 (1960)

71 Poddar S.N. und J.N. Adhya
Sci. Culture (30) 1, 50 (1965)

72 Bark C.S. und Brandon D.
Proc. S.A.C. Conf. Nottingham, England 1965, 387

73 Goldstein G.
U.S. Atomic Energy Comm. O.R.N.L. 2862, 17 p.p. (1960)

74 Majundar A.K. und J.G. Sen Gupta
Naturwissenschaften 46, 347 (1959)

75 Wingfield H.C. und J.H. Yoe,
Anal. Chim. Acta 14, 446 (1956)

76 Sandell
Colorimetric Methods for Traces of Metals
Interscience New York 1963

77 Pardue H.L. und R.L. Habig
Anal. Chim. Acta 35 (3) 383 (1966)

78 Bognar J. und O. Jellinek
Mirochim. Ichnoanal. Acta 1964 (2 - 4) 317

79 Gregorowicz Z. und S. Suwinska
Mirochimica Acta 547 (1967)

80 Arino H. und H.H. Kramer
U.S. Atom. Energy Comm. N.Y.O. 1075, 120 (1964)

81 Kliment K.
Chem. Zvesti. 20 (9) 682, 1966

82 Schulze W.
Z. Elektrochemie 64, 1083 (1966)

83 Merz E. und W. Herr
Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy

84 Berau P. und M. Burian
J. Elektroanal. Chem. 4, 105 (1962)

85 Crowell W.R. und J. Heyrovsky
J. Am. Chem. Soc. 83, 2888 (1962)

86 Meites L.
J. Am. Chem. Soc. 83, 4706 (1961)

87 Tuckerman M. und H. Strain
Anal. Chem. 32, 695 (1960)

88 Preetz W.
Dissertation, Technische Universität Berlin, 1963

89 Barollier J., E. Watzke und H. Gibian
Z. Naturforsch. 13, (1958), 75

90 Walisch W.
Ber. dtsch. chem. Ges. 94, 2314 (1961)

91 Walisch W. und W. Marks
Mikrochim. Acta 1967, 1052

92 Datta S.
Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1967

Lebenslauf

Hans Ludwig Pfeifer

Geboren am:	28. 5. 1935
in:	Ensdorf/Saar
Eltern:	Hans Pfeifer Cäcilia Pfeifer geb. Burger
1941 bis 1944	Volksschule in Ensdorf/Saar
1945	Volksschule in Miltach/Niederbayern
1946 bis 1951	Realgymnasium in Cham/Oberpfalz
1952 bis 1955	Oberrealschule in Völklingen/Saar
Juni 1955	Reifeprüfung
1955/56 bis 1966	Chemiestudium an der Universität des Saarlandes
4. 2. 1966	Diplomchemiker-Hauptexamen, Thema der Diplomarbeit: " Trennung chemisch sehr ähnlicher Ionen mit Hilfe der Gegenstromionophorese".
1966 bis 1968	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.E.Blasius. Angestellter am Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes.

FOTODRUCK+KOPIE
TELEFON 25289
Saarbrücken - Kaiserstr. 15